الكيمياء العضوية

حسب النظام المتري للوحدات

هربرت مايسليش
هوارد نيخامكين
جاكوب شارفكين

يحتوي الكتاب على
٢٥٦٥ مسألة محلولة

ملخصات شوم

نظريات ومسائل في

الكيمياء العضوية

تأليف

هربرت مايسليش Ph.D.

أستاذ الكيمياء - كلية سيتي - كاني

هوارد نيخامكين Ph.D.

رئيس قسم الكيمياء - كلية ترينتون ستيت

جاكوب شارفكين Ph.D.

أستاذ الكيمياء - كلية بروكلين - كاني

ترجمة

الأستاذ الدكتور أحمد مدحت إسلام

رئيس قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الأزهر

جمهورية مصر العربية

مراجعة

الأستاذ الدكتور عبد القادر أحمد فطين

رئيس قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عين شمس

جمهورية مصر العربية



دار ماكجروهيل للنشر - جمهورية مصر العربية - القاهرة

نيويورك . سانت لويس . سان فرنسيسكو . أوكلاند . بوجوتا . دوسلدورف . جوهانسبرج . لندن . مدريد .
مكسيكو . مونتريال . نيودلهي . بناما . باريس . ساوباولو . سنغافورة . سيدني . طوكيو . تورنتو .

Organic Chemistry

Herbert Meislich
Howard Nehamkin
Jacob Sharefkin

الطبعة العربية ١٩٨٢ تصدر بالتعاون مع مؤسسة الأهرام بالقاهرة .

ISBN 084271 X

تقديم

غالباً ما يؤخذ طالب الكيمياء العضوية المبتدئ بالحقائق والمفاهيم واللغة الجديدة . وتزداد كية كتب الكيمياء العضوية الصادرة كل عام سواء من ناحية الموضوعات التي تحتوى عليها أو من ناحية مستوى ما يقدم بها . وقد تم إعداد أساسيات شاوم الذى نحن بصدده (أصلا بواسطة المؤلف الأول .J.S جاكوب شارفكين) ليعطى صورة واضحة عن الكيمياء العضوية للصف الأول من خلال حلول بعض المسائل التي تساعد على الإيضاح وتمثل المسائل ذات الحلول التامة ما يقرب من ٨٠ ٪ من الكتاب ، بينما يمثل الجزء الباقى عرضاً مختصراً النظريات . ويتعلم القارئ بالتفسير والعمل بدلا من تلقى المعلومات .

ويمكن استخدام كتاب الأساسيات مسانداً لكتاب نمطى من كتب الكيمياء ، أو مكملا لمجموعة جيدة من مذكرات المحاضرات أو مرجعاً شاملا لمن يتقدم للامتحانات المهنية وكذلك وسيلة للتعليم الذاتى .

ونقدم شكرنا وتقديرنا إلى مستر لارى ايماف لنقده الفنى من وجهة نظر الطلاب ، ولقراءته المتأنية لبروفات الطبع ، وإلى مستر دافيد بكويث لمساعدته فى تحرير هذا الكتاب ، وإلى مسز جويس جايزر لكتابتها الدقيقة على الآلة الكاتبة .

هربرت مايسلِش
هوارد نيخامكين
جاكوب شارفكين

تمهيد (لمراجعة النظام الدولى)

استحدث نظام الوحدات الدولية التى يرمز لها بالرمز SI (Système International d'unités) لتبسيط الحسابات التى تتضمن الكميات الفيزيائية ، التى تعتبر الأدوات التى يعمل بها العلماء والمهندسين . ويعضد استخدام هذا النظام معظم المجتمعات المثقفة فى العالم ، ومن الأهمية بمكان أن يتحرك الطلاب بسرعة لزيادة ألفتهم به .

والمشكلة الكبرى فى عمليات التحويل إلى النظام الدولى هى أن الوحدات القديمة ستبقى معنا لعدة سنوات ، ومن الخطأ أن نتظاهر بأنها ستزول فى الحال ، فالحرارة سوف تقاس بالترمومترات الزئبقية المدرجة بدرجات سلسيوس « Celsius » ، والضغط سيقاس بالمانومترات المدرجة بالمليمترات الزئبقية ، وليس هناك بالتأكيد أى اتجاه من الكيميائيين العضويين لقياس الدوران النوعى للمركبات النشطة ضوئياً باستخدام الرديانات « radians » بدلا من الدرجات ، بالرغم من أن الوحدات الأولى تدخل فى نطاق وحدات النظام الدولى .

ولاستعجال التحول إلى النظام الدولى ، فإنه من الحكمة الاحتفاظ ببعض المصطلحات شائعة الاستعمال ، وفى نفس الوقت نبين كيف تحل محلها الوحدات الدولية المكافئة لها . ولزيادة الإيضاح :

(i) تم تحويل الوحدات التالية إلى النظام الدولى SI ، أو على أسوأ الظروف ستبدو كمّارين لتحويل الوحدات غير الدولية إلى SI:
μ (استبدلت بواسطة μm) ، mμ(بواسطة nm) . Å (بواسطة pm) ، سعر cal ، كيلو سعر kcal (بواسطة J ، kJ على الترتيب) والوزن الذرى (بواسطة الكتلة الذرية النسبية) ، والوزن الجزيئى (بواسطة الكتلة الجزيئية النسبية) والوزن المكافئ أو مكافئ التعادل (مفهوم SI المول يجعل هذه الوحدات فى حكم الملغاة) ، والثابت المولارى للغاز R = ٠,٠٨٢ 1 atm k^{-1} mol^{-1} (بواسطة ٨,٣١٤ J K^{-1} mol^{-1}) .

(ii) تم الاحتفاظ بالوحدات التالية ، وإن تم توضيح الوحدة المشتقة المعادلة لها فى نفس الوقت : ومع ذلك تم إجراء جميع حسابات الديناميكا الحرارية بالصورة المشتقة :

اللتر (1 أو L استبدلت بواسطة dm^3 أوm^3 10^{-3}) ، Torr ، وم زئبق ، وبار ، وجو (بواسطة N m^{-2}) . ودرجة الحرارة °C (بواسطة K) والتركيز المولارى (بالمحاليل ذات التركيز ٠,١ مول dm^{-3} الخ) .

والوحدة المشتقة للحجم V هى m^3 : ويعرف اللتر بدقة على أنه ١,٠ dm^3 وتبعاً لقرار جديد فى هذا الشأن يمكن الدلالة على اللتر بالرمز 1 أو L .

وبالنسبة للكتل المولارية(M) تكون وحدة SI هى kg mol^{-1} ، ونظراً لأن الوحدة g mol^{-1} تماثل عددياً الكتلة الجزيئية النسبية (M_r) فإنه يفضل استخدام الأخيرة لتبسيط حسابات الكتل المولارية من الصيغ الجزيئية وبالعكس .

ولم يترك سوى قليل من الكميات على هيئة وحدات غير نظامية دولية ، نظراً لأنه لا توجد هناك شواهد على أن معظم الكيميائيين الذين يعملون فى هذه الموضوعات سوف يستخدمون النظام الدولى للوحدات فى المستقبل القريب . وقد ذكرنا الدوران النوعى كمثال لهذه الحالات : ووحدة النظام الدولى هى راد « rad m^2 kg^{-1} » ، ولكن لم تتحرك أى مجلة من مجلات الكيمياء العضوية بعيداً عن استخدام قيم $[\alpha]_D^T$ الخ . كذلك تم الاحتفاظ بالامتصاصية المولارية (ε) فى قياس الأطياف الألكترونية لنفس السبب ، ووحدة النظام الدولى هى الامتصاصية العشرية المولارية المقاسة بوحدات m^2 mol^{-1} .

ونحن نأمل أن تلقى هذه القرارات السابقة اتفاقاً عاماً بين مستخدمى هذا الكتاب بالرغم من أنها سوف تكون شديدة بالنسبة للبعض وغير مستساغة بالنسبة للبعض الآخر . أما إذا تقدم تبنى وحدات النظام الدولى بالشكل المرجو له ، فسوف يكون هناك احتياجاً لمراجعة هذا الكتاب مرة أخرى ، ومن المحقق أن هذا سيكون شاهداً كافياً على النجاح .

و . كيمب

يناير ١٩٨٠

المحتويات

الموضــــوع	الصفحة

الموضــوع	الصفحة

الموضـــوع | الصفحة

الموضـــوع	الصفحة

الفصل الأول

التركيب والخواص

Structure and Properties

١ — ١ المركبات العضوية

الكيمياء العضوية هى دراسة مركبات الكربون (C) . وتتركب أغلب المركبات العضوية من جزيئات ترتبط فيها الذرات بروابط تساهمية ، وإن كان البعض منها يحتوى على روابط أيونية . وتستطيع ذرات الكربون أن تتصل ببعضها لتكون سلاسل كما فى المركبات التى تتكون من سلاسل منبسطة (لاحلقية) ، أو لتكون حلقات كما فى المركبات الحلقية . ويمكن أن يكون لكلا النوعين فروع من ذرات الكربون ، وتسمى المركبات الحلقية التى توجد بها ذرة واحدة على الأقل خلاف ذرة الكربون (ذرة مخالفة) باسم المركبات غير متجانسة الحلقة . والذرات المخالفة عادة ماتكون أكسجين (O) أو نتروجين (N) أو كبريت (S) . ويمكن لذرات الكربون أن يتصل بعضها ببعض بواسطة :

—C≡C—	>C=C<	—C—C—
رابطة ثلاثية	رابطة ثنائية	رابطة أحادية

وتشتمل الهيدروكربونات على الكربون (C) والهيدروجين (H) فقط . ويمكن أن تستبدل ذرات الهيدروجين فى الهيدروكربونات بذرات أخرى أو بمجموعات من الذرات ، وتسمى هذه المستبدلات بالمجموعات الوظيفية **functional groups** وهى تمثل المواقع النشطة فى الجزيئات . وتعتبر الروابط الثنائية والروابط الثلاثية بين ذرات الكربون مجموعات وظيفية ، ومن المجموعات الوظيفية الشائعة الهالوجينات ، —OH ، $—NH_2$ ،

>C=O and —C(=O)—OH

وتكون بعض المركبات التى لها نفس المجموعة الوظيفية فيما بينها ما يعرف باسم المتسلسلة المتقارنة **homologous series** ، وهى تتميز بخواص كيميائية متماثلة ، كما أنها غالباً ماتبدى تدرجاً منتظماً فى الخواص الطبيعية بازدياد أوزانها الجزيئية .

وتشيع بين المركبات العضوية ظاهرة وجود الأيسومرات ، وهى مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف فى صيغتها التركيبية ، وبالتالى تختلف فى خواصها . وتوضح الصيغ التركيبية ترتيب الذرات فى الجزيئات . وتكتب هذه الصيغ بتعيين الأعداد التالية من الروابط ١ للهيدروجين ، ٢ للأكسجين ، ٣ — للنتروجين ، ٤ للكربون ، وهذه الأعداد هى التكافؤ التساهمى للذرات .

ومعظم الجزيئات التى تحتوى على الكربون لها أشكال ثلاثية الأبعاد ، فى الميثان تصنع روابط الكربون زوايا متساوية قيمتها ١٠٩,٥° مع بعضها البعض ، وتقع كل ذرة من ذرات الهيدروجين الأربع فى ركن من أركان هرم رباعى الأوجه منتظم ، **Tertrahedron** تشغل مركزه ذرة الكربون . وتبين العلاقة الفراغية كما فى شكل ١ — ١ (أ) (إسقاط نيومان) أو كما فى شكل ١ — ١ (ب) (إسقاط الوتد)

... تبرز خلف مستوى الصفحة
— تبرز خارج مستوى الصفحة نحو الناظر .

H^f تبرز نحو الناظر
H^b تبرز بعيداً عن الناظر

(ب) (أ)

شكل ١ — ١

وفيما يلي صيغ تركيبية لبعض الهيدروكربونات :

$CH_3CH_2CH_3$
بروبـان

CH_3CH_3
إيثـان

$CH_3CH(CH_3)CH_3$
إيسوبيوتان

(٦)

$CH_3CH_2CH_2CH_3$
ع — بيوتان

وهذه الصيغ عبارة عن إسقاطات مسطحة لتراكيب ثلاثية الأبعاد . وتظهر الصيغ التركيبية المكثفة تحت الصيغ الجزيئية . وتوضح صيغ لويس التركيبية (النقط الألكترونية) أزواج الألكترونات المساهمة وكذلك أزواج الألكترونات غير المرتبطة ، مثال ذلك .

$$\begin{matrix} H \\ \; \end{matrix}\!\!:\!C::\ddot{O}: \quad H$$

مسألة (١ — ١) : لماذا يوجد هناك عديد من المركبات التي تحتوي على الكربون ؟

• الروابط بين ذرات الكربون روابط تساهمية قوية ولهذا فإن ذرات الكربون تستطيع أن تكون سلاسل طويلة وحلقات ، وقد يكون لكل منها فرع أو أكثر . وتستطيع ذرات الكربون أن ترتبط بأغلب عناصر الجدول الدورى . كذلك فإن عدد الأيسومرات يزداد كلما زاد تعقيد الجزيئات العضوية .

مسألة (١ — ٢) : كيف تختلف نقط الغليان ونقط الانصهار وقابلية الذوبان للمركبات العضوية التساهمية عن مثيلاتها للأملاح غير العضوية ؟ علل هذه الاختلافات .

• تقل كثيراً نقط غليان ونقط انصهار المركبات العضوية التساهمية ، لأن القوى التي تجذب الجزيئات بعضها إلى بعض قوى ضعيفة . أما القوى الكهربية التي تجذب الأيونات مختلفة الشحنة في الأملاح غير العضوية فهي قوية جداً ، ومع ذلك فإن قوى التجاذب بين الذرات

داخل الجزيء التساهمي قوية هي الأخرى . وتذوب الأملاح غير العضوية في المـاء عادة لأن المـاء يساعد على انفصال الأيونات ، ولكن الأملاح غير العضوية لا تذوب في المذيبات العضوية مثل الإثير والبنزين ، بينما تذوب معظم المركبات العضوية في المذيبات العضوية ولكنها لا تذوب في المـاء .

مسألة (١ — ٣) اذكر أربعة اختلافات في النشاط الكيميائي بين مركب عضوى مثل هيدروكربون وأحد الأملاح غير العضوية .

١ — التفاعلات الأيونية تحدث عادة في الحال ، بينما تحدث التفاعلات بين الجزيئات العضوية التساهمية ببطء ، وهي عادة ماتحتاج إلى درجات حرارة أعلى أو إلى حافز أو كليهما .

٢ — كثير من تفاعلات المركبات العضوية يعطى خليطاً من النواتج .

٣ — المركبات العضوية أقل ثباتاً تجاه الحرارة ، وهي تتفكك عادة عند درجات حرارة أعلى من ٧٠٠°م حيث تنحل كثيراً من روابطها التساهمية .

٤ — المركبات العضوية أكثر تعرضاً للأكسدة ، وتشتعل الهيدروكربونات في الأكسجين لتعطى ثاني أكسيد كربون وماء . أما المركبات غير العضوية فهي لاتتأثر عادة حتى بعد التسخين الشديد .

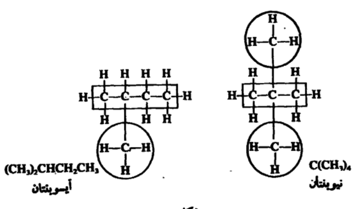
مسألة (١ — ٤) : اكتب الصيغ التركيبية والصيغ المكثفة لكل من الأيسومرات الثلاثة للبنتان C_5H_{12} .

• يكون الكربون أربع روابط تساهمية ، على حين يكون الهيدروجين رابطة واحدة . وتستطيع ذرات الكربون أن ترتبط بعضها ببعض على هيئة سلسلة :

$CH_3(CH_2)_3CH_3$

ن — بنتان

أو تعطى فروعاً (تظهر داخل الدوائر في شكل ١ — ٢) متصلة بالهيكل الخطى الأصلى (الموضح داخل المستطيل) .



شكل ١ — ٢

مسألة (١ — ٥) : اكتب الصيغ التركيبية لكل من : (أ) هيدرازين (N_2H_4)

(ب) كلوريد الكربونيل ($COCl_2$) ، (جـ) حمض النتروز (HNO_2)

(أ) يحتاج النتروجين إلى ثلاث روابط تساهمية ، ويحتاج الهيدروجين إلى واحدة . وترتبط كل ذرة نتروجين بذرة النتروجين الأخرى وبذرتي هيدروجين :

$$\begin{array}{cccc} & H & H & \\ & | & | & \\ H— & \ddot{N} — & \ddot{N} & —H \end{array}$$

(ب) ترتبط ذرة الكربون رباعية التكافؤ بذرة الأكسجين ثنائية التكافؤ برابطة ثنائية كما ترتبط بكل ذرة كلور برابطة أحادية

$$\begin{array}{c} :O: \\ \| \\ :\ddot{Cl}—C—\ddot{Cl}: \end{array}$$

(جـ) التكافؤات الأحادية والثنائية والثلاثية للهيدروجين والأكسجين والنتروجين على التوالى تشبع برابطة واحدة للأكسجين مع الهيدروجين ورابطة أخرى لنفس ذرة الأكسجين مع النتروجين . وترتبط ذرة الأكسجين الأخرى برابطة ثنائية مع النتروجين :

$$H—\ddot{O}—\ddot{N}=\ddot{O}.$$

مسألة (١ — ٦) : (أ) اكتب الصيغ التركيبية المحتملة لكل من (١) CH_4O (٢) CH_2O (٣) CH_2O_2 (٤) CH_5N (٥) CH_2BrI (ب) وضح المجموعة الوظيفية فى كل حالة .

الذرة ذات التكافؤ الأعلى هى عادة الذرة التى ترتبط بها أغلب الذرات الأخرى .

(أ) (١) $H—\underset{H}{\overset{H}{C}}—\ddot{O}—H$ (٢) $\begin{array}{l}H\diagdown \\ \quad C=\ddot{O}: \\ H\diagup\end{array}$ (٣) $H—C\begin{array}{l}\nearrow \ddot{O}: \\ \searrow \ddot{O}—H\end{array}$ (٤) $H—\underset{H}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\ddot{N}}—H$ (٥) $H—\underset{:\ddot{I}:}{\overset{H}{C}}—\ddot{Br}:$

(ب) (١) $—\ddot{O}H$ (٢) $\rangle C=\ddot{O}:$ (٣) $—\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}—\ddot{O}—H$ (٤) $—\ddot{N}H_2$ (٥) $—\ddot{Br}:$ and $—\ddot{I}:$

مسألة (١ — ٧) : اكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) C_2H_4 (ب) C_3H_6 (جـ) C_2H_2 .

• هناك رابطة واحدة على الأقل بين ذرتى الكربون فى كل حالة . ولا يوجد هناك مايكفى من ذرات الهيدروجين لإشباع التكافؤ الرباعى لذرات الكربون ، ولهذا لابد من استخدام الروابط المتعددة .

(أ) أثيلين $\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad\ | \\ H—C=C—H \end{array}$ (ب) بروبيلين $H—\underset{H}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{C}=\underset{H}{C}—H$ (جـ) أسيتيلين $H—C\equiv C—H$

مسألة (١ — ٨) : هل البروبيلين هو المركب الوحيد الذى له الصيغة C_3H_6 ؟

• يمكن إشباع التكافؤ الرباعى لذرات الكربون إذا كونت هذه الذرات حلقة بدلا من استخدام الرابطة الثنائية كما فى حالة البروبان الحلقى وهو أيسومر البروبيلين .

مسألة (١ — ٩) : اذكر الخواص الطبيعية التي تستخدم في تعيين نقاوة السوائل والمواد الصلبة .

• الخواص الطبيعية بالنسبة للسوائل هي نقطة الغليان ومعامل الانكسار والكثافة والأطياف المختلفة مثل فوق البنفسجي وتحت الحمراء والرنين النووى المغناطيسى وطيف الكتلة . وتستخدم نقط الانصهار وتعيين الأطياف في أغلب الأحوال بالنسبة للمواد الصلبة .

مسألة (١ — ١٠) : استخدم قاعدة لويس — لانجموير الثمانيات Lewis - Langmuir octet rule لكتابة تراكيب لويس ذات النقط الألكترونية لكل من (أ) HCN (ب) CO_2 (جـ) CCl_4 (د) CH_3CH_2OH

• طبقاً لقاعدة الثمانيات ، تميل العناصر إلى الاتحاد كي تكتسب الهيئة الألكترونية لأقرب الغازات الخاملة إليها . وهذه الهيئة الألكترونية لكل من الهيدروجين والليثيوم ٢ لقربهما من الهليوم ، و ٨ (ثمانية) بالنسبة لعناصر الدورة الثانية والثالثة من الجدول الدورى .

(أ) التكافؤ التساهمي لكل من الهيدروجين والنتروجين والكربون هو واحد وثلاثة وأربعة على الترتيب ، والصيغة التركيبية هي H—C≡N حيث استكمل كل من الهيدروجين والكربون مداراته الخارجية باثنين وبثمانية الكترونات على التوالى ، ولكن النتروجين له ستة الكترونات فقط . وتوضح هذه الصيغة ثمانية فقط من الألكترونات الخارجية (اثنين في كل رابطة) ، على حين كان من الأوجب أن يكون لها عشرة الكترونات حيث أن الهيدروجين والكربون والنتروجين تقع في المجموعات الأولى والرابعة والخامسة من الجدول الدورى ، وتحتوى مداراتها الألكترونية الخارجية على الكترون واحد ، وأربعة الكترونات ، وخمسة الكترونات على الترتيب ، ويقع الزوج المفقود من الألكترونات على ذرة النتروجين ليعطى H:C:::N: وبهذا تكتمل الثمانية لذرة النتروجين .

(ب) يستخدم التكافؤ الثنائى للأكسجين والرباعى للكربون لاستنتاج الصيغة التركيبية O::C::O . وهناك أربعة الكترونات في كل من الرابطتين الثنائيتين بين الأكسجين والكربون ، وبذلك استكمل الكربون ثمانيته ، ولكن كل ذرة من ذرات الأكسجين لها أربعة الكترونات فقط . ويمكن استكمال الثمانية في كل ذرة من ذرات الأكسجين بإضافة زوجين من الألكترونات غير المرتبطة لكل منها . وتحتوى الصيغة الكاملة للنقط الألكترونية :Ö═C═Ö: على ستة عشر الكتروناً ، مما يتفق مع العدد الكلى للألكترونات الخارجية (٤ من ذرة الكربون ، ٦ من كل من ذرتى الأكسجين) .

(جـ) الصيغة التركيبية

يمكن استنتاجها من التكافؤ التساهمي الأحادى للكلور والرباعى للكربون . وتستكمل ذرة الكربون ثمانيتها ، ولكن كل من ذرات الكلور تشترك في الكترونين فقط ، ولهذا توضع ثلاثة أزواج من الألكترونات غير المرتبطة حول كل ذرة من ذرات الكلور الأربع لاستكمال تركيب النقط الألكترونية



ويتفق الاثنان والثلاثون الكتروناً فى هذا التركيب مع حاصل جمع أربعة الكترونات من الكربون وثمانية وعشرين الكتروناً من ذرات الكلور الأربعة التى تمتلك كل منها سبعة الكترونات فى مداراتها الخارجية .

(د) يعطى استخدام الطريقة المذكورة فى مسألة (١ – ٥) الصيغة .

```
  H H
H:C:C:O:H
  H H
```

ويلاحظ أن ذرة الأكسجين ذات الأربعة الكترونات هى الوحيدة التى تفتقد الثمانية ، وتستكمل الصيغة بوضع زوجين من الألكترونات غير المرتبطة على ذرة الأكسجين .

```
  H H
H:C:C:Ö:H
  H H
```

ويتضح من ذلك وجود ٢٠ الكتروناً خارجياً مما يتفق مع حاصل جمع ثمانية الكترونات من الكربون (٢×٤) ، وستة الكترونات من الهيدروجين (٦×١) ، وستة الكترونات من الأكسجين .

مسألة (١ – ١١) : عين الشحنة السالبة أو الموجبة ، إن وجدت ، على كل من الأصناف التالية :

```
      H                H              H H
(a) H:C:Ö:      (b) H:C::Ö:     (c) H:C:C·
      H                               H H

        H                 :Cl:
  (d) H:N:Ö:H       (e)  :C:Cl:
        H                 :Cl:
```

• تساوى الشحنة على أى صنف من هذه الأصناف مجموع الألكترونات الخارجية مطروحاً منها العدد الكلى للألكترونات الموضحة .

(أ) مجموع الألكترونات الخارجية (٦ للأكسجين ، ٤ للكربون ، ٣ لثلاث ذرات من الهيدروجين) هو ١٣ . وتبين صيغة النقط الألكترونية ١٤ الكتروناً ، وصافى الشحنة فى هذه الحالة يساوى – ١ (١٣–١٤) والصنف هو أنيون الميثوكسيد $CH_3\ddot{O}:^-$.

(ب) لاتوجد شحنة على جزىء الفورمالدهيد ، وذلك لأن الإثنى عشر الكتروناً فى هذا التركيب تساوى عدد الألكترونات الخارجية ، وهى ٦ للأكسجين ، ٤ للكربون و ٢ لذرتى هيدروجين .

(ج) هذا الصنف متعادل لوجود ١٣ الكتروناً كما يتبين من الصيغة ١٣ الكتروناً خارجياً ، ٨ من ذرتى كربون ، ٥ من خمس ذرات من الهيدروجين .

(د) هناك خمسة عشر الكتروناً خارجياً : ٦ من الأكسجين ، ٥ من النتروجين ، ٤ من أربع ذرات من الهيدروجين ، وتوضح صيغة النقط لويس أربعة عشر الكتروناً ، وبذلك يحمل هذا الصنف شحنة موجبة + ١ (١٥ – ١٤) ، وهو عبارة عن كاتيون الهيدروكسيلامونيوم $[NH_3OH]^+$.

(هـ) هناك ٢٥ الكترونا خارجياً ، ٢١ من ثلاث ذرات من الكلور ، ٤ من الكربون ، وتوضح صيغة النقط لويس ٢٦ الكتروناً . وهذا الصنف يحمل شحنة سالبة – ١ (٢٥ – ٢٦) ، وهو أنيون ثلاثى كلوروميثايد CCl_3^- .

مسألة (١ – ١٢) : عين الشحنة الوضعية على كل ذرة فى الأصناف التالية : (أ) H_3NBF_3 ، (ب) $CH_3NH_3^+$ ، (ج) SO_4^{2-} .

• الشحنة الوضعية على إحدى الذرات تساوى عدد الألكترونات الخارجية مطروحاً منها عدد الألكترونات التى تشترك بها الذرة فى تكوين الرابطة . وهذا العدد يساوى نصف مجموع الألكترونات المكونة للرابطة (½ الألكترونات المرتبطة) مضافاً إليها جميع الألكترونات غير المرتبطة .

(أ)

```
   H  :F:
   |   |
H—N—B—F:
   |   |
   H  :F:
```

الألكترونات الخارجية –	[الألكترونات غير المرتبطة + ½ الألكترونات المرتبطة]			= الشحنة الوضعية
ذرات الهيدروجين ١ –	صفر	+	١	= صفر
ذرات الفلور ٧ –	٦	+	١	= صفر
ذرة النتروجين ٥ –	صفر	+	٤	= + ١
ذرة البورون ٣ –	صفر	+	٤	= – ١

وتساوى الشحنة التى يحملها أى صنف مجموع كل الشحنات الوضعية ، وفى هذه الحالة فإن الشحنة الموجبة + ١ التى تحملها ذرة النتروجين تعادل الشحنة السالبة – ١ التى يحملها البورون ، ويصبح هذا التركيب جزيئاً غير مشحون .

(ب)

```
 [    H  H   ]+1
 [    |  |   ]
 [ H—C—N—H   ]
 [    |  |   ]
 [    H  H   ]
```

الألكترونات الخارجية –	[الألكترونات غير المرتبطة + ½ الألكترونات المرتبطة]			= الشحنة الوضعية
ذرة الكربون ٤ –	صفر	+	٤	= صفر
ذرة النتروجين ٥ –	صفر	+	٤	= + ١
ذرات الهيدروجين ١ –	صفر	+	١	= صفر

الشحنة الخالصة على الصنف = + ١

(جـ)

```
 [      :O:      ]-2
 [       |       ]
 [ :O — S — O:   ]
 [       |       ]
 [      :O:      ]
```

الألكترونات الخارجية –	[الألكترونات غير المرتبطة + ½ الألكترونات المرتبطة]			= الشحنة الوضعية
ذرة الكبريت ٦ –	صفر	+	٤	= + ٢
كل ذرة أكسجين ٦ –	٦	+	١	= – ١
	الشحنة الخالصة + ٢ + ٤ (– ١)			= – ٢

سوف نستخدم فى هذا الكتاب العلامات + ، – للدلالة على كل من الشحنة الوضعية والشحنة الفعلية النهائية ، وبعض الكتب الأخرى تستخدم (+) ، (–) للدلالة على الشحنة الوضعية .

الفصل الثانى

الارتباط والتركيب الجزيئى

Bonding and Molecular Structure

٢ — ١ — الأوربتالات الذرية

الأوربتال الذرى (AO) منطقة فى الفراغ حول النواة يكون فيها احتمال وجود الألكترون أعلى ما يمكن . وللألكترون طاقة معينة يمكن الدلالة عليها بما يلى : (أ) مستوى الطاقة الرئيسى (الرقم الكمى) n ، وهو يتعلق بحجم المنطقة التى يشغلها الألكترون ، (ب) المستوى الفرعى g ، f ، d ، p ، s الذى يتعلق بشكل الأوربتال ، (جـ) وفيما عدا s ، فان كل مستوى فرعى له عدد من الأوربتالات متساوية الطاقة (متحورة degenerate) وهى تختلف فى أوضاعها الفراغية ، (د) الحركة المغزلية للألكترون ويرمز لها ↑ أو ↓ ويوضح جدول ٢ — ١ توزيع الأوربتالات ورموزها .

جدول ٢ — ١

مستوى الطاقة الرئيسى	1	2	3	4
العدد الأقصى للألكترونات $2n^2$	2	8	18	32
المستويات الفرعية	$1s$	$2s$, $2p$	$3s$, $3p$, $3d$	$4s$, $4p$, $4d$, $4f$
رمز الأوربتال الممتلىء	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$	$4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$
الحد الأقصى للألكترونات فى المستوى الفرعى	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
أوربتالات كل مستوى فرعى	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7

وأوربتال s عبارة عن كرة تحيط بالنواة كما هو موضح بالمقطع المبين فى شكل ٢ — ١ (أ) . أما أوربتال p فهو عبارة عن فصين كرويين متماسين على الجانبين المتقابلين للنواة . ويطلق على الأوربتالات الثلاث من نوع p رموز خاصة هى p_z ، p_y ، p_x وذلك لأنها مرتبة على طول المحاور الثلاثة z ، y ، x على الترتيب (شكل ٢ — ١ (ب)) . ولا توجد هناك فرصة لوجود الكترون فى منطقة النواة ، وتعرف النواة فى هذه الحالة باسم نقطة فراغ "node point" . وتحدد مناطق الأوربتال التى تفصلها نقطة فراغ بالعلامات + ، — ، ولا يعنى ذلك اقتران هذه العلامات بالشحنات الكهربائية أو الأيونية ، ولا توجد هناك نقطة فراغ بالنسبة لأوربتال s ، وعادة ما يرمز له بالرمز + .

وهناك ثلاثة أسس تستخدم لتوزيع الألكترونات فى الأوربتالات المختلفة .

١ — « أوف باو » أو مبدأ البناء التصاعدى "Aufbau" or Building-up Principle

تملأ الأوربتالات تبعاً لتزايد الطاقة: $1s$ ، $2s$ ، $2p$ ، $3s$ ، $3p$ ، $4s$ ، $3d$ ، $4p$ ، $5s$ ، $4d$ ، $5p$ ، $6s$ ، $4f$ ، $5d$ ، $6p$ الخ.

٢ — مبدأ الاستثناء لباولى "Pauli Exclusion Principle" لا يستطيع أكثر من الكترونين أن يشغلا نفس الأوربتال ، ويشترط أن تكون حركتهما المغزلية متعاكسة .

٣ ــ قاعدة هوند "Hund's Rule" يوضع الكترون واحد فى كل من الأوربتالات متساوية الطاقة بحيث تكون الألكترونات ذات حركة مغزلية متوازية ، وذلك قبل حدوث الازدواج . (وتعرف المواد التى تملك الكترونات غير مزدوجة على أنها « بارا ــ مغناطيسية » ، وهى تنجذب إلى المجال المغناطيسى) .

مسألة ٢ ــ ١ وضح توزيع الألكترونات فى الأوربتالات الذرية لكل من (أ) الكربون ، (ب) الأكسجين .

• تمثل الشرطة أوربتالا ذرياً ، كما تبين المسافة الأفقية بين كل شرطة وأخرى فرقا فى الطاقة وتزداد الطاقة من اليسار إلى اليمين .

(أ) الرقم الذرى لكربون ٦ .

$$\frac{\uparrow\downarrow}{1s}\quad\frac{\uparrow\downarrow}{2s}\quad\frac{\uparrow}{2p_x}\,\frac{\uparrow}{2p_y}\,\frac{}{2p_z}$$

y-axis

z-axis

x-axis

+

(أ) أوربتال

+ −

p_x p_y p_z

(ب) أوربتال p

شكل ٢ ــ ١

ولا يزدوج الألكترونين $2p$ فى كل من الأوربتالين p (قاعدة هوند) .

(ب) الرقم الذرى للأكسجين ٨ .

$$\frac{\uparrow\downarrow}{1s}\quad\frac{\uparrow\downarrow}{2s}\quad\frac{\uparrow\downarrow}{2p_x}\,\frac{\uparrow}{2p_y}\,\frac{\uparrow}{2p_z}$$

مسألة ٢ ــ ٢ بين كيف يتكون المركب الأيونى Li^+F^- من ذرات الليثيوم والفلور.

• تتفاعل هذه العناصر كى تحصل على الهيئة الألكترونية الثابتة للغاز الخامل . وبما أن الليثيوم (٣) يزيد الكترونا واحداً على الهليوم ، فإنه يفقده ، أما الفلور (٩) ، فنظراً لأنه ينقص الكترونا واحداً عن النيون فهو يقبل الألكترون الذى يفقده الليثيوم . وعندما يحدث هذا الانتقال الألكترونى ، تتكون أيونات مشحونة بشحنات متضادة ، وهى تجذب بعضها البعض لتكوين رابطة أيونية .

$$Li\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow Li^+:\ddot{\underset{..}{F}}:^- \quad \text{(or simply LiF)}$$

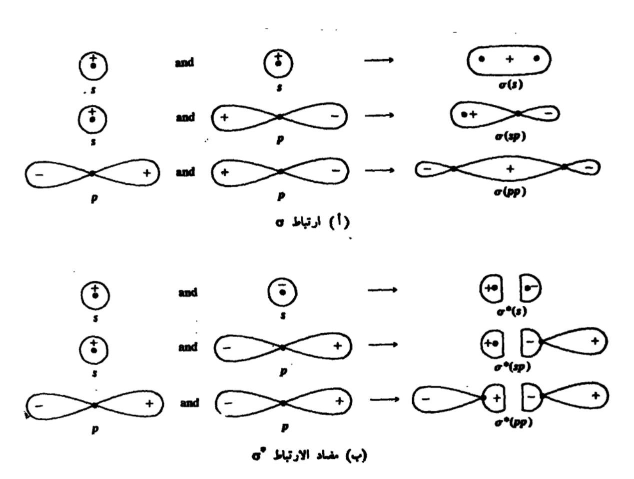
٢ ــ تكوين الرابطة التساهمية ــ طريقة الاوربتال الجزيئي

MOLECULAR ORBITAL METHOD

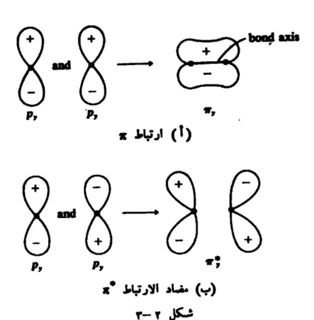
تتكون الرابطة التساهمية بتداخل أوربتالين ذريين ، واحد منهما من كل ذرة . ويؤدى هذا التداخل ألى تكوين أوربتال جديد يسمى الأوربتال الجزيئى الذى يطوق الذرتين معاً . وفى الحقيقة ، فإن تفاعل أوربتالين ذريين يخلق أوربتالين جزيئيين . وعندما تتداخل الأوربتالات ذات العلامات المماثلة ، ينتج أوربتال جزيئى ارتباطى "bonding" يتميز بارتفاع الكثافة الألكترونية بين الذرات وبهذا تكون طاقته أقل (أكثر ثباتا) من الأوربتالين الذريين المفردين . وعندما تتداخل الأوربتالات الذرية المختلفة العلامات ، ينتج أوربتال جزيئى مضاد للارتباط antibonding ، يحتوى على نقطة فراغ (خالية من الكثافة الألكترونية) بين الذرات ، وبهذا تكون طاقته أعلى من الأوربتالين الذريين المفردين .

ويعطى التداخل الرأسى (الرأس مع الرأس) للأوربتالات الذرية ، أوربتالا جزيئياً يعرف باسم سيجما (σ) ، وتسمى الروابط الناتجة روابط سيجما ، شكل ٢ — ٢ (أ) ، ويرمز للأوربتال الجزيئى المضاد للارتباط σ^* ، شكل ٢ — ٢ (ب) . والخط الوهمى الذى يصل نواتى الذرتين المرتبطتين عبارة عن محور الرابطة ، ويكون طوله هو طول الرابطة .

ويتداخل أوربتالا p عند توازيهما تداخلا جانبياً لتكوين رابطة « باى »(π) شكل ٢ — ٣ (أ) ، أو رابطة π^* ، شكل ٢ — ٣ (ب) . ويقع محور الرابطة فى مستوى نقطة الفراغ (المستوى الخالى من الكثافة الألكترونية) متعامداً مع مستوى مقطع رابطة π .



شكل ٢ — ٢



(أ) ارتباط π

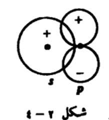
(ب) مضاد الارتباط π^*

شكل ٢ —٣

والروابط الأحادية عبارة عن روابط σ ، فى حين أن الروابط الثنائية عبارة عن رابطة σ واحدة مع رابطة π . أما الروابط الثلاثية فهى رابطة σ ورابطتان من روابط π (π_z ، π_y إذا كانت الرابطة الثلاثية على محور x).

وعلى الرغم من أن الأوربتال الجزيئى يغلف الجزئ كله ، فإنه من الأفضل أن نتصور أغلب هذه الأوربتالات وكأنها محددة المكان localized بين أزواج الذرات المرتبطة (مركزية) .

مسألة ٢ — ٣ ما نوع الأوربتال الجزيئى الذى ينتج عن التداخل الجانبى بين أوربتال s وأوربتال p .



شكل ٢ — ٤

● يمثل هذا النوع من التداخل فى شكل ٢ — ٤ . ويزول أثر قوة الترابط المتولدة عن تداخل الجزء الموجب من أوربتال s مع الجزء الموجب من أوربتال p ، بالتأثير المضاد للأوربتال المتولد عن تداخل s الموجب مع الجزء السالب من أوربتال p . والأوربتال الجزيئى لا ارتباطى "nonbonding" (n) وهو لا يختلف كثيراً عن أوربتالين ذريين منفصلين .

مسألة ٢ — ٤ عدد أوجه الاختلاف بين رابطة σ ورابطة π

رابطة σ	رابطة π
١ — تتكون بالتداخل الرأسى بين الأوربتالات الذرية	١ — تتكون بالتداخل الجانبى لأوربتالين σ (أو p ، d) .
٢ — بها تناسق أسطوانى للشحنة حول محور الرابطة	٢ — تكون كثافة الشحنة فيها أعلى ما يمكن فى مستوى مقطع الأوربتالات .
٣ — لها دوران حر	٣ — ليس لها دوران حر
٤ — طاقتها قليلة	٤ — طاقتها عالية
٥ — لا توجد سوى رابطة واحدة منها فقط بين ذرتين	٥ — يمكن أن توجد رابطة واحدة أو رابطتان بين ذرتين .

مسألة ٢ — ٥ وضح التوزيع الألكتروني في الأوربتالات الجزيئية لكل من (أ) H_2 ، (ب) H_2^+ ، (جـ) H_2^- ، (د) He_2 ، بين أيها يكون غير ثابت .

• إملأ الأوربتال الجزيئي ذا الطاقة الأقل أولا بما لا يزيد على الكترونين .

(أ) H_2 له الكترونان وعلى هذا

$$\underset{\sigma}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{\sigma^*}{__}$$

يكون ثابتاً (زيادة على الكترون ارتباط) .

(ب) H_2^+ يتكون من H^+ ، $H.$ ، وبه الكترون واحد :

$$\underset{\sigma}{\uparrow} \quad \underset{\sigma^*}{__}$$

وهو ثابت (زيادة على الكترون ارتباط) ، وله قوة ترابط أقل من H_2 .

(جـ) H_2^- تكون نظرياً من $H:^-$ ، $H.$ ، وبه ثلاثة الكترونات :

$$\underset{\sigma}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{\sigma^*}{\uparrow}$$

وهو ثابت (له قوة ترابط تعادل الكترون ارتباط واحد) ، ويلغى الألكترون المضاد للارتباط قوة ترابط واحد من الكترونات الارتباط .

(د) He_2 له أربعة الكترونات ، إثنان من كل من ذرتي الهليوم . والتوزيع الألكتروني كما يلي :

$$\underset{\sigma}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{\sigma^*}{\uparrow\downarrow}$$

وهو غير ثابت (وتقوم الكترونات الارتباط ، والألكترونات المضادةللارتباط بالغاء بعضها البعض ، وبذلك لا يكون هناك ارتباط فعلي) . وتكون ذرتا الهليوم أكثر ثباتاً من جزئ الهليوم He_2 .

٢ — ٣ تهجين الأوربتالات الذرية HYBRIDIZATION OF ATOMIC ORBITALS

يجب على ذرة الكربون أن توفر أربعة أوربتالات ذرية متساوية الطاقة حتى تكون أربع روابط سيجما متكافئة كما في الميثان CH_4. ومن المفترض أن الأوربتالات الذرية الأربعة المتكافئة تتكون بمزج أوربتال $2s$ مع أوربتالات $2p$ الثلاثة . ويسمى هذا المزج بالتهجين ، شكل ٢ — ٥ ، وتسمى الأوربتالات الأربعة المهجنة « أوربتالات sp^3 الذرية المهجنة » . ويتضح شكل هذا الأوربتال المهجن من شكل ٢ — ٦ ، ويمكن حذف الجزء الصغير (الذيل) في أغلب الأحوال عند رسم الأوربتالات المهجنة (أنظر شكل ٢ — ١٠) .

Tail − + Head

شكل ٢ — ٦

	الحالة الأساسية		الحالة المهجنة
$2p$	↑ ↑ __	→	↑ ↑ ↑ ↑
$2s$	↑↓		

شكل ٢ — ٥

ويمكن أن تهجن الأوربيتالات الذرية لكربون بطرق أخرى خلاف sp_3 كما هو مبين فى شكل ٢ — ٧ .

	الحالة الأساسية	sp^3	sp^2	sp
$2p$	↑ ↑ —	↑ ↑ ↑ ↑	↑	↑ ↑
			↑ ↑ ↑ (sp^2)	↑ ↑ (sp)
$2s$	↑↓			

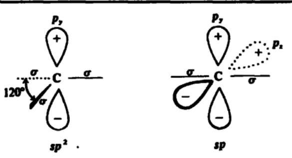
الحالة الأساسية — الحالة المهيجة

شكل ٢ — ٧

ويؤدى التنافر بين أزواج الألكترونات إلى أن تأخذ هذه الأوربيتالات المهجنة أقصى قيمة لزوايا الروابط ، ويلخص تناسقها الهندسى فى جدول ٢ — ٢ . وتأخذ أوربيتالات sp ، sp^2 الذرية المهجنة الأشكال الموضحة فى شكل ٢ — ٨ .

جدول ٢ — ٢

النوع	زاوية الرابطة	النسق الهندسى	عدد أوربيتالات p الباقية	نوع الرابطة المتكونة
sp^3	١٠٩,٥°	هرم رباعى الأوجه	صفر	σ
sp^2	١٢٠°	ثلاثى الزوايا ومستو	١	σ
sp	١٨٠°	خطى	٢	σ



شكل ٢ — ٨

مسألة ٢ — ٦ إذا كانت زاوية الرابطة فى جزئ الماء ١٠٥° ، فما هو نوع الأوربيتال الذرى الذى يستخدمه الأكسجين لتكوين رابطى سيجما المتكافئتين مع الهيدروجين .

$$_8O = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\ \frac{\uparrow\downarrow}{2s}\ \frac{\uparrow\downarrow}{2p_x}\ \frac{\uparrow}{2p_y}\ \frac{\uparrow}{2p_z}$$ (الحالة الأساسية)

• يحتوى الأكسجين على أوربيتالين متحورين degenerate هما p_z ، p_y ، يكون من طريقهما رابطتين متكافئتين مع الهيدروجين. وإذا استخدم الأكسجين هذين الأوربيتالين الذريين ، فإن زاوية الرابطة تصبح ٩٠° ، وهى الزاوية بين محورى z ، y . وبما أن الزاوية الحقيقية تساوى ١٠٥ ، وهى قريبة من ١٠٩,٥° ، فإنه من المفترض أن يستخدم الأكسجين الأوربيتالات الذرية المهجنة sp^3 .

$$_8O = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\quad \underbrace{\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow}_{2sp^3}$$ (الأوربيتالات الذرية المهجنة sp^3)

مسألة ٢ – ٧ تساوى كل من زوايا الروابط H—N—H فى النشادر ١٠٧° ، فما نوع الأوربيتالات الذرية التى يستخدمها النتروجين ؟

• الحالة الأساسية $_7N = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\ \frac{\uparrow\downarrow}{2s}\ \frac{\uparrow}{2p_x}\ \frac{\uparrow}{2p_y}\ \frac{\uparrow}{2p_z}$

لو أن ذرة النتروجين فى حالتها الأساسية استخدمت أوربيتالاتها الذرية الثلاثة متساوية الطاقة لتكون ثلاثة روابط N—H ، فإن كل زوايا الروابط فى H—N—H تصبح ٩٠° . وبما أن زوايا الروابط الحقيقية تساوى ١٠٧° بدلا من ٩٠° ، فإن النتروجين مثل الأكسجين يستخدم أوربيتالات ذرية مهجنة من نوع sp^3.

(أوربيتالات ذرية مهجنة sp^3) $_7N = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\quad \underbrace{\frac{\uparrow\downarrow}{}\ \frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}}_{2sp^3}$

ومن الواضح أن الذرات التى تقع فى الدورة الثانية ، والتى تكون أكثر من رابطة تساهمية واحدة (مثل البريليوم والبورون والكربون والنتروجين والأكسجين) ، لابد لها وأن تقدم أوربيتالا ذرياً مهجناً لكل رابطة سيجما ، ولكل زوج من الألكترونات غير المرتبطة . وغالباً ما تستخدم الذرات التى تقع فى دورات أعلى من ذلك أوربيتالات ذرية مهجنة .

مسألة ٢ – ٨ تنبأ بشكل كل مما يلى (أ) جزئ ثلاثى فلوريد البورون (BF_3) ، (ب) أنيون رباعى فلوريد البورون (BF_4^-). جميع الروابط متساوية .

• تقوم الأوربيتالات الذرية المستخدمة بواسطة الذرة المركزية ، وهى البورون فى هذه الحالة بتحديد شكل الجزىء .

(الحالةالأساسية) $_5B = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\ \frac{\uparrow\downarrow}{2s}\ \frac{\uparrow}{2p_x}\ \frac{}{2p_y}\ \frac{}{2p_z}$

وهناك ثلاث روابط سيجما فى BF_3 ، ولا توجد أزواج غير مرتبطة ، ولذلك فالحاجة تدعو إلى وجود ثلاثة أوربيتالات ذرية مهجنة . وعلى ذلك فان البورون يستخدم الأوربيتالات الذرية المهجنة sp^2 ويكون شكلها ثلاثى الزوايا triagonal ومستوية ، وكل زاوية للروابط F—B—F ١٢٠° .

(حالة تهجين sp^2) $_5B = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\quad \underbrace{\frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}}_{2sp^2}\quad \frac{}{2p_z}$

ويقع الأوربيتال الخالى p_z متعامداً على مستوى الجزىء .

(ب) البورون فى BF_4^- يكون أربع روابط سيجما ويحتاج إلى أربعة أوربيتالات ذرية مهجنة . والبورون فى هذه الحالة فى حالة تهجين sp^3 .

(حالة تهجين sp^3) $_5B = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\ \underbrace{\frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}\ \frac{\uparrow}{}\ \frac{}{}}_{2sp^3}$

ويتداخل الأوربيتال المهجن sp^3 الخالى ، مع أوربيتال مملوء من F^- والذى يحتوى على الكترونين ،

$$F{:}^- + BF_3 \longrightarrow BF_4^-$$

وشكل الجزىء هرى رباعى الأوجه ، وزوايا الروابط ١٠٩,٥° .

مسألة ٢ – ٩ رتب الأوربيتالات الذرية المهجنة s ، p وكذلك الأوربيتالات من نوع sp تبعاً للنقص فى طاقتها .

• كلما زادت صفة الأوربيتال الذرى s فى الأوربيتال كلما قلت طاقته ، ولهذا فان الترتيب طبقاً للنقص فى الطاقة يكون كما يلى :

$$p > sp^3 > sp^2 > sp > s$$

مسألة ٢ — ١٠ ما هو تأثير التهجين على ثبات الروابط ؟

• يمكن للأوربتالات المهجنة أن (أ) تتداخل بصورة أفضل ، (ب) تؤدى إلى زيادة زوايا الروابط وبهذا تقلل من التنافر بين أزواج الألكترونات ، وتؤدى إلى زيادة الثبات .

٢ — ٤ السالبية الكهربية والقطبية ELECTRONEGATIVITY AND POLARITY

يعبر عن الميل النسبى للذرة المرتبطة فى جزىء ما ، لجذب الألكترونات ، بالمصطلح ، السالبية الكهربية . وكلما زادت السالبية الكهربية ، زادت قدرة الذرة على جذب الألكترونات والإمساك بها . وتعرف الرابطة التى تتكون من ذرات ذات سالبية كهربية مختلفة ، بأنها رابطة قطبية . وتوجد الرابطة غير القطبية بين الذرات التى يوجد بينها فرق ضئيل جداً فى السالبية الكهربية أو بين الذرات التى يكون فيها هذا الفارق مساويا الصفر .

وفيما يلى بعض أمثلة السالبية الكهربية النسبية

$$F (4.0) > O (3.5) > Cl, N (3.0) > Br (2.8) > S, C, I (2.5) > H (2.1)$$

وكلما زادت السالبية الكهربية لعنصر المرتبط برباط تساهمى ، زادت شحنته السالبة النسبية ، بينما كلما قلت سالبية العنصر الكهربية ، أصبح موجباً نسبياً . وتمثل الرموز δ^+ و δ^- الشحنات الجزئية (قطبية الرابطة bond plarity) ويجب عدم الخلط بين هذه الشحنات الجزئية وبين شحنات الأيونات ، ويرمز للروابط القطبية بالرمز ⟵+ حيث تتجه رأس السهم نحو الذرة الأكثر سالبية .

وتعطى محصلة حاصل جمع عزم كل الروابط المفردة ، عزم الازدواج النهائى لجزىء (dipole moment)

مسألة ٢ — ١١ ما الذى يدل عليه عزم الازدواج الجزيئى μ = صفر لثانى أكسيد الكربون ، μ = ١٫٨٤ D للماء ، فيما يتعلق بأشكال هذه الجزيئات .

• فى ثانى أكسيد الكربون

$$\overset{\delta-}{:\ddot{O}}=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{\ddot{O}:}$$

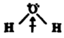
الأكسجين أكثر سالبية من الكربون ، وبذلك فان كل رابطة من روابط C—O تكون قطبية كما هو موضح . وعندما يكون عزم الازدواج مساويا للصفر ، فان هذا يعنى توزيعاً متناسقاً للشحنات السالبة الجزئية δ^- حول ذرة الكربون δ^+ . ويستدعى ذلك أن يكون النسق الهندسى للجزىء خطياً ، وبذلك فان العزم الفردى لكل رابطة يقوم بالغاء الآخر :

$$\overset{\longleftarrow\!+\!+\!\longrightarrow}{O=C=O}$$

يحتوى جزىء الماء على روابط قطبية

$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$$

وبما أن هناك عزم ازدواج لجزىء ، فان العزم الفردى للروابط لا يلغى بعضه بعضاً ، ويجب أن يكون الجزىء مثنياً :



٢ — ٥ رقم الاكسدة OXIDATION NUMBER

رقم الأكسدة (ON) قيمة تعطى للذرة على أساس سالبيتها الكهربية النسبية ، وهو يساوى عدد الألكترونات الخارجية مطروحاً منه عدد الألكترونات المخصصة ، وذلك عندما تخصص الكترونات الترابط للذرة الأكثر سالبية . والشحنة الواقعة على الصنف تساوى مجموع أرقام الأكسدة .

مسألة ٢ – ١٢ عين رقم الأكسدة لكل ذرة كربون $(ON)_C$ في : (أ) CH_4 (ب) CH_3OH (جـ) CH_3NH_2 (د). $H_2C{=}CH_2$ استخدم القيم التالية $(ON)_N = -3$ ؛ $(ON)_H = 1$ ؛ $(ON)_O = -2$.

• جميع الأمثلة عبارة عن جزيئات ، ولهذا فان مجموع أرقام الأكسدة يساوى صفرا .

(أ) $(ON)_C + 4 \times (ON)_H =$ صفر ؛ $(ON)_C + (4 \times 1) =$ صفر ؛ $(ON)_C = -4$

(ب) $(ON)_C + (ON)_O + 4 \times (ON)_H =$ صفر ؛ $(ON)_C + (-2) + 4 =$ صفر ؛ $(ON)_C = -2$

(جـ) $(ON)_C + (ON)_N + 5 \times (ON)_H =$ صفر ؛ $(ON)_C + (-3) + 5 =$ صفر ؛ $(ON)_C = -2$

(د) بما أن ذرتى الكربون متكافئتان

$2 \times (ON)_C + 4 \times (ON)_H =$ صفر ؛ $2 \times (ON)_C + 4 =$ صفر ؛ $(ON)_C = -2$

٢ — ٦ القوى بين — الجزيئية (فان درفال)

INTERMOLECULAR (VAN DER WAALS) FORCES

(أ) يحدث تفاعل القطب – قطب dipole-dipole نتيجة لجذب النهاية الموجبة + δ لأحد الجزيئات القطبية للنهاية السالبة – δ لجزىء قطبى آخر .

(ب) الرابطة الهيدروجينية 'hydrogen bond'. قد يتصل كل من X—H ، :Y معاً بالطريقة التالية X—H- - - -:Y وذلك عندما تكون كل من X ، Y ذرات صغيرة الحجم وعالية السالبية الكهربية مثل ذرات الفلور أو الأكسجين أو النتروجين. وتحدث الرابطة الهيدروجينية كذلك داخل الجزيئات .

(جـ) قوى لندن London Forces . قد تسبب الألكترونات فى جزىء غير قطبى عدم اتزان مؤقت فى توزيع الشحنات فى الجزيئات المجاورة لها ، وبهذا فإنها تستثير نوعاً من عزم الازدواج المؤقت . وعلى الرغم من أن عزم الازدواج الناتج بالتأثير ، دائم التغير ، إلا أنه يتسبب فى حدوث قوى تجاذب ضعيفة . وكلما زاد الوزن الجزيئى للجزىء ، زاد عدد الألكترونات ، وبالتالى زادت هذه القوى .

ويمكن ترتيب قوى التجاذب كما يلى :

الرابطة الهيدروجينية > القطب – قطب > قوى لندن

مسألة ٢ – ١٣ علل الزيادة فى درجات الغليان التالية : CH_4 = ١١١٫٥ K ، Cl_2 = ٢٣٩ K ، CH_3Cl = ٢٤٩ K .

• كلما زادت القوى بين الجزيئية زادت درجة الغليان . ويجب أن تؤخذ كل من القطبية والوزن الجزيئى فى الاعتبار . وكلوريد الميثيل CH_3Cl هو الجزىء القطبى الوحيد ، ولهذا فان له أعلى درجة غليان ، أما الميثان CH_4 فان كتلته الجزيئية molar mass (١٦ جم مول$^{-1}$) أصغر من الكلور (٧١ جم مول$^{-1}$) ، ولهذا فهو أقلها فى درجة الغليان .

مسألة ٢ – ١٤ علل الزيادة فى درجات الغليان التالية : CH_3Cl ٢٤٩ K ، CH_3Br = ٢٧٨ K ، CH_3I ٣١٦ K.

• ترتب قطبية هذه المواد كما يلى : $CH_3I < CH_3Br < CH_3Cl$ ، كذلك ترتب الكتلة الجزيئية لها على الوجه التالى : $CH_3Cl < CH_3Br < CH_3I$. ويتعارض هذان الاتجاهان معاً فى تأثيرهما على درجة الغليان ، ويتغلب ترتيب الكتلة الجزيئية فى هذه الحالة.

مسألة ٢ – ١٥ درجات غليان البنتان العادى والأيسومر المشابه له وهو النيو بنتان هى ٣٠٩٫٢ K ، ٢٨٢٫٥ K على الترتيب . اشرح السبب فى هذا الاختلاف (أنظر مسألة ١ – ٤ للاطلاع على الصيغ التركيبية) .

• كل من هذين الأيسومرين غير مستقر ، ولهذا فان عاملا آخر ، وهو شكل الجزىء ، هو الذى يؤثر فى درجة الغليان . ويشبه البنتان العادى القضيب فى شكله بينما يشبه النيوبنتان الكرة . ويمكن القضبان أن تتلامس جانبياً خلال طولها الكلى ، بينما لا تتلامس

الكرات إلا فى نقطة واحدة . وكلما زاد التلامس بين الجزيئات ، زادت قوى لندن ، ولهذا فان درجة غليان البنتان العادى هى الأعلى .

مسألة ٢ – ١٦ يذوب كلوريد الصوديوم فى الماء ، ولا يذوب فى الهكسان العادى $CH_3(CH_2)_4CH_3$ علل ذلك .

• ذوبان ملح مثل NaCl يتطلب انفصال الأيونات المتجاذبة . وفى وجود الماء ، وهو مذيب قطبى قوى ، يحاط كل أيون موجب بجزيئات الماء نتيجة لتجاذب القطب – أيون 'ion-dipole'

$$Na^+\text{---}\overset{\delta-}{O}\begin{matrix}\nearrow \overset{\delta+}{H} \\ \searrow \underset{\delta+}{H}\end{matrix} \quad \text{and} \quad Cl^-\text{---}\overset{\delta+}{H}\searrow\overset{\delta-}{O}\swarrow\overset{\delta+}{H}$$

بينما يرتبط الأيون السالب بالماء برابطة هيدروجينية . وتسمى هذه العمليات بالذوب 'Solvation' (وبصورة أكثر تحديداً هيدرة 'hydration' نظراً لأن المذيب هو الماء) وهى تسبب انفصال الأيونات وانتشارها فى المذيب . أما المذيبات غير القطبية مثل الهكسان العادى ، فهى لا تستطيع أن تذوب المركبات الأيونية ، وبالتالى لا تستطيع إذابتها . وهناك عدد قليل من المركبات العضوية التى لها ما يكفى من القطبية لإذابة الأملاح .

مسألة ٢ – ١٧ يذوب الزيت المعدنى ، وهو خليط من الهيدروكربونات ذات الكتلة الجزيئية العالية ، فى الهكسان العادى ، ولا يذوب فى الماء ولا فى الكحول الأثيلى CH_3CH_2OH فسر ذلك .

• قوى التجاذب بين الجزيئات غير القطبية ، مثل الزيت المعدنى والهكسان العادى ضئيلة جداً ، ولهذا فان مثل هذه الجزيئات تستطيع أن تمتزج بعضها مع بعض ، وتصبح سهلة الذوبان . أما قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية أو بين جزيئات الكحول ، فهى من نوع الروابط الهيدروجينية ، ولا تستطيع أغلب الجزيئات غير القطبية التغلب على هذه الروابط الهيدروجينية ، وبذلك فهى لا تذوب فى مثل هذه المذيبات القطبية البروتية (Protic) .

مسألة ٢ – ١٨ أى من المواد التالية يشبه الماء كمذيب : CCl_4 ، CH_3OH (كحول مثيل) ، النشادر السائل ؟

• النشادر NH_3 والكحول المثيل CH_3OH مثل الماء ، عبارة عن جزيئات قطبية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية ، وبذلك فهى تشبه الماء كمذيب .

مسألة ٢ – ١٩ اقترح مذيباً جيداً لإزالة بقع الزبد من غطاء المائدة .

• يتكون الزبد أساساً من مركبات عضوية ضعيفة القطبية ، وبما أن الماء قطبى ، فهو لا يصلح لإزالة بقع الزبد . وأصلح المذيبات لهذا الغرض هى المذيبات العضوية غير القطبية الشائعة مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) أو البنزين (C_6H_6) .

مسألة ٢ – ٢٠ يغلى الكحول الأثيلى C_2H_5OH عند ٧٨٫٣°م ، فى حين يغلى إيسومر الكحول ، وهو أثير ثنائى المثيل CH_3OCH_3 عند – ٢٤°م . علل ذلك .

• كل منهما يتكون من جزيئات قطبية تتجاذب معاً بطريقة تجاذب القطب – قطب ، ولكن الكحول الأثيلى توجد به الروابط الهيدروجينية :

$$H_3CCH_2\overset{\displaystyle H \atop |}{O}\text{----}H\text{—}O\text{—}CH_2CH_3$$

أما فى الأثير ، فتتصل ذرات الهيدروجين بذرات الكربون وبذلك لا تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية .

٢ — ٧ الرنين الالكتروني والكترونات p غير محددة المكان (لامركزية)

RESONANCE AND DELOCALIZAED p ELECTRONS

تصف نظرية الرنين الألكتروني أصنافاً لا يمكن تمثيلها بتركيب واحد من تراكيب لويس ، ومن أمثلتها أكسيد النتروز (أكسيد ثنائي النتروجين) N_2O :

(مع الشحنات الوضعية)	$:\overset{-}{N}=\overset{+}{N}=O: \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{O}:$			
طول الرابطة المحسوب	١٤٧	١١٠	١١٥	١٢٠
طول الرابطة المشاهد	١١٩	١١٢	١١٩	١١٢

وبمقارنة طول الرابطة المحسوب بطول الرابطة المشاهد ، يتضح أن كلا التركيبين غير صحيح . ومع ذلك فان مثل هذه التراكيب تسام في وصف التركيب الحقيقي المسمى هجين الرنين 'resonance hybrid' والذي لا يمكن تمثيله بأي من تراكيب لويس . وبمعنى آخر تخطرنا هذه التراكيب بأن الهجين له بعض صفات الرابطة الثنائية بين ذرتي النتروجين والأكسجين ، وبعض صفات الرابطة الثلاثية بين النتروجين والنتروجين . ويمكننا استبدال التراكيب المساهمة 'contributing structures' (الداخلة في عملية الرنين) بتركيب مخالف لتراكيب لويس ،

$$:\overset{\delta-}{N}\equiv\overset{+}{N}--\overset{\delta-}{O}:$$

وتمثل الخطوط المتقطعة روابط جزئية بها الكترونات غير محددة المكان ، وتقع في روابط π ممتدة تكونت بتداخل أوربتال p من كل ذرة . ويمثل الرمز ⟷ الرنين الألكتروني وليس الاتزان .

وتقل طاقة الهجين E_h ، دائما عن الطاقة المحسوبة لأي تركيب مساهم افتراضي E_c ، ويعرف الفرق بين هاتين الطاقتين باسم طاقة الرنين 'resonance energy' (أو طاقة عدم تحديد المكان E_r (delocalization energy :

$$E_r = E_c - E_h$$

وكلما تقاربت التراكيب المساهمة في طاقتها ، زادت طاقة الرنين وقل التشابه بين الهجين وبين التراكيب المساهمة . وعندما تختلف التراكيب المساهمة في طاقاتها ، فان الهجين يصبح كثير الشبه بذلك التركيب ذي الطاقة المنخفضة .

وتتميز التراكيب المساهمة (أ) باختلافها فقط في مواضع الألكترونات (يجب أن تبقى أنوية الذرات في أماكنها) ، (ب) باحتوائها على نفس العدد من الألكترونات المزدوجة ويمكن تقييم الطاقات النسبية لتراكيب المساهمة عن طريق القواعد التالية .

١ — التراكيب التي تحتوي على أكبر عدد من الروابط التساهمية ، هي أكثرها ثباتاً . ويجب مراعاة قاعدة الثمانيات بالنسبة لعناصر الدورة الثانية (C, N, O) .

٢ — فيما عدا بعض الاستثناءات ، فان التراكيب التي بها أقل عدد ، أو أقل قدر من الشحنات الوضعية هي الأكثر ثباتا .

٣ — إذا كانت كل التراكيب بها شحنات وضعية ، فإن التركيب الأكثر ثباتاً (الأقل طاقة) هو ذلك التركيب الذي يحمل شحنة سالبة على الذرة الأكثر سالبية ، وشحنة موجبة على الذرة ذات الكهربية الموجبة .

٤ — التراكيب التي تتماثل شحناتها الوضعية على الذرات المتجاورة تكون عالية الطاقة جداً .

٥ — تراكيب الرنين الألكتروني التي تشتمل على ذرات بها نقص في الألكترونات موجبة الشحنة تكون عالية الطاقة جدا .

مسألة ٢ — ٢١ أكتب التراكيب المساهمة مع بيان الشحنات الوضعية كلما احتاج الأمر لكل من (أ) أوزون O_3 (ب) CO_2 ، (ج) حمض الهيدرازويك HN_3 (د) حمض أيسوسيانيك $HNCO$. بين أقل هذه التراكيب وأكثرها ثباتا مع توضيح أسباب اختيارك في كل حالة . أذكر تركيب الهجين .

• (أ) $:\ddot{O}=\overset{+}{\ddot{O}}-\overset{-}{\ddot{O}}: \longleftrightarrow :\overset{-}{\ddot{O}}-\overset{+}{\ddot{O}}=\ddot{O}:$ (تراكيب متساوية الشحنة) . والهجين هو $:\overset{\delta-}{\ddot{O}}-\overset{\delta+}{\ddot{O}}-\overset{\delta-}{\ddot{O}}:$

(ب) $:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\overset{-}{\ddot{O}}-C\equiv\overset{+}{O}: \longleftrightarrow :\overset{+}{O}\equiv C-\overset{-}{\ddot{O}}:$

(١) (٢) (٣)

(١) هو الأكثر ثباتاً ، إذ ليس به شحنة وضعية . (٢) ، (٣) تتساوى في طاقتهاوهي أقل ثباتاً لأن بها شحنة وضعية ، وبالإضافة إلى ذلك فان كلا من (٢) ، (٣) بها ذرة أكسجين ، وهو عنصر سالب الكهربية تحمل شحنة وضعية موجبة . وبما أن (١) أكثر ثباتاً من كل من (٢) ، (٣) . فإن الهجين يصبح . $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$ وهو عبارة عن (١) نفسه .

(جـ)

$H-\ddot{N}=\overset{+}{N}=\overset{-}{\ddot{N}}: \longleftrightarrow H-\overset{-}{\ddot{N}}-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow H-\overset{+}{N}\equiv N-\overset{2-}{\ddot{N}}: \longleftrightarrow H-\overset{2+}{\ddot{N}}-N-\overset{2-}{\ddot{N}}:$

(١) (٢) (٣) (٤)

(١) ، (٢) لهما نفس الطاقة تقريباً ، وهما الأكثر ثباتاً لأن بهما أقل قدر من الشحنات الوضعية . (٣) طاقته عالية جداً لاحتوائه على شحنة موجبة على ذرتين متجاورتين ، وهو يحتوي باصطلاح القيمة المطلقة على شحنة وضعية قدرها ٤. (٤) طاقته عالية جداً كذلك لأن ذرة النتروجين المرتبطة بذرة الهيدروجين بها ستة الكترونات فقط . والهجين المتكون من (١) ، (٢) هو :

$$H-\overset{\delta-}{\ddot{N}}-\overset{+}{N}\equiv\overset{\delta-}{N}:$$

(د)

$H-\ddot{N}=C=\ddot{O}: \longleftrightarrow H-\overset{-}{\ddot{N}}-C\equiv\overset{+}{O}: \longleftrightarrow H-\overset{+}{N}\equiv C-\overset{-}{\ddot{O}}:$

(١) (٢) (٣)

(١) ليس به شحنة وضعية وبذلك فهو أكثر ثباتا . (٢) أقلها ثباتا لأن الشحنة السالبة توجد على ذرة النتروجين بدلا من وجودها على ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كما في (٣) والهجين هو :

$H-\ddot{N}=C=\ddot{O}:$ (وهو يماثل (١) وهو أكثر التراكيب المساهمة ثباتا) .

مسألة ٢ – ٢٢ (أ) أكتب التراكيب المساهمة ، والتراكيب الألكترونية غير محددة المكان 'delocalized structures' لكل من (i) NO_2^- ، (ii) NO_3^- . (ب) قارن ثبات الهجين في كل حالة .

• (أ) (i) $:\overset{-}{\ddot{O}}-\ddot{N}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{N}-\overset{-}{\ddot{O}}:$ or $\left[:\overset{-1/2}{\ddot{O}}\cdots\ddot{N}\cdots\overset{-1/2}{\ddot{O}}:\right]^-$

الشحنة السالبة غير محددة المكان فوق كل من ذرتي الأكسجين ، وبذلك يفترض أن كلا منها يحمل $\frac{1}{2}$ شحنة وتتساوى كل من رابطتي $N-O$ في الطول .

(ii) $^-:\ddot{O}-\overset{+}{N}(=\ddot{O})-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow \ddot{O}=\overset{+}{N}(-\ddot{O}:^-)-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow :\ddot{O}-\overset{+}{N}(-\ddot{O}:^-)=\ddot{O}$ or $\left[\overset{-2/3}{O}\cdots\overset{+}{N}(\cdots\overset{-2/3}{O})\cdots\overset{-2/3}{O}\right]^-$

الشحنة السالبة على الأيون غير محددة المكان فوق كل ذرات الأكسجين الثلاث ، وبذلك يحمل كل منها $-\frac{2}{3}$ شحنة .

(ب) يمكننا استخدام نظرية الرنين لمقارنة ثبات هذين النوعين من الأيونات وذلك لأنهما يختلفان فقط في صفة واحدة ، وهي عدد ذرات الأكسجين المرتبطة بذرة النتروجين ، والتي يتعلق بأرقام الأكسدة لذرات النتروجين . ولا يمكننا مثلا أن نقارن NO_3^-

مع HSO_3^- وذلك لأنهما يختلفان عن بعضهما من عدة نواح ، فالنتروجين والكبريت يقعان فى مجموعات ودورات مختلفة من الجدول الدورى . ويعتبر NO_3^- أكثر ثباتاً من NO_2^- ، لأن الشحنة التى يحملها NO_3^- غير محددة المكان ، وتنتشر على عدد أكبر من ذرات الأكسجين ، كما أن NO_3^- يتصف بوجود نظام أكثر امتداداً لرابطة π „extended π bond system" .

مسألة ٢ – ٢٣ بين أى من الأزواج التالية لتراكيب الرنين هو الأقل ثباتاً ، وأنه من المستبعد أن يكون أحد التراكيب المساهمة . وضح أسباب ذلك فى كل حالة .

(أ) I ↔ II (مركبات النيتروجين والأكسجين)   (ب) $H_2\overset{+}{C}—\ddot{O}:^- \longleftrightarrow H_2\overset{-}{C}—\overset{+}{O}:$ (III ↔ IV)

(جـ) $H_2C{=}CH—\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}—\overset{-}{C}H—\overset{-}{C}H_2$ (V ↔ VI)   (د) $H—\overset{-}{C}{:::}\overset{+}{N}: \longleftrightarrow H—C{:::}N:$ (VII ↔ VIII)

(هـ) $H_3C—\ddot{Cl}: \longleftrightarrow H_3\overset{-}{C}{=}\overset{+}{Cl}:$ (IX ↔ X)

(أ) I به عدد أقل من الروابط التساهمية وعدد أكبر من الشحنات الوضعية ، وذرة نتروجين بها نقص فى الألكترونات .

(ب) IV يحمل شحنة موجبة على ذرة الأكسجين الأكثر سالبية .

(جـ) VI به شحنات سالبة متماثلة على ذرتى كربون متجاورتين ، وبه كذلك عدد أقل من الروابط التساهمية وعدد أكبر من الشحنات الوضعية ، وذرة كربون بها نقص فى الألكترونات .

(د) VII به عدد أقل من الروابط التساهمية ، ويحمل شحنة موجبة على ذرة النتروجين الأكثر سالبية والتى بها كذلك نقص فى الألكترونات .

(هـ) ذرة الكربون فى X تحمل عشرة الكترونات ، وهذا ليس ممكنا بالنسبة لعناصر الدورة الثانية .

مسائل اضافية

مسألة ٢ – ٢٤ أذكر الفرق بين الأوربتال الذرى والأوربتال الذرى المهجن ، وبين الأوربتال الجزيئى والأوربتال الجزيئى محدد المكان .

• الأوربتال الذرى عبارة عن منطقة من الفراغ فى الذرة التى يمكن أن يوجد بها الألكترون ، أما هجين الأوربتال الذرى فهو عبارة عن تصور رياضى مصنع من خليط من الأوربتالات الذرية لتوضيح التكافؤ بين مختلف الروابط . والأوربتال الجزيئى عبارة عن منطقة من الفراغ حول الجزىء بأجمعه لها القدرة على استيعاب الألكترونات ، أما الأوربتال الجزيئى محدد المكان ، فهو عبارة عن منطقة من الفراغ بين زوج من الذرات المرتبطة يفترض وجود الكترونات الترابط فيها .

مسألة ٢ – ٢٥ وضح ترتيب الألكترونات فى الأوربتالات فى ذرة النتروجين فى (أ) حالتها الأساسية ثم فى حالاتها المهجنة (ب) sp^3 (جـ) sp^2 (د) sp .

(أ) $1s$: ↑↓ ، $2s$: ↑↓ ، $2p$: ↑ ↑ ↑

(ب) $1s$: ↑↓ ، sp^3: ↑↓ ↑ ↑ ↑

(جـ) $1s$: ↑↓ ، $2sp^2$: ↑↓ ↑ ↑ ، $2p$: ↑

(د) $1s$: ↑↓ ، $2sp$: ↑↓ ↑ ، $2p$: ↑ ↑

لاحظ أنه نظراً لأن فرق الطاقة بين أوربتال المهجين وأوربتال p ضئيل جداً ، فان قاعدة هوند تسود على مبدأ أوف باو (البناء التصاعدى) .

مسألة ٢ – ٢٦ بين على وجه التقريب نوع التهجين الذى يحدث إذا كانت الزوايا بين أوربتالات الروابط هى (أ) ١٠٧° ، (ب) ١١٨° ، (جـ) ١٦٥° ؟

• (أ) sp^3 (ب) sp^2 (جـ) sp

مسألة ٢ – ٢٧ وضح الأشكال الهندسية للجزيئات التى ذكرت زوايا أوربتالات روابطها فى مسألة ٢ – ٢٦ .

• (أ) رباعية الأوجه (ب) ثلاثية الزوايا مستوية (جـ) خطية .

مسألة ٢ – ٢٨ بما أن الأوربتال الجزيئى σ المتكون من الأوربتال الذرى $2s$ طاقته أعلى من الأوربتال الجزيئى σ^* المتكون من الأوربتال الذرى $1s$ ، فهل يمكنك توقع وجود كل من (أ) Li_2 ، (ب) Be_2 .

مستويات الأوربتال الجزيئى هى : $\sigma_{1s}\sigma^*_{1s}\sigma_{2s}\sigma^*_{2s}$

(أ) Li_2 له ستة الكترونات تملأ مستويات الأوربتال الجزيئى لتعطى

$$\underset{\sigma_{1s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma^*_{1s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma_{2s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma^*_{2s}}{__}$$

ويمكن كتابتها $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$. ويحتوى Li_2 على الكترونين زائدين فى أوربتالات الترابط الجزيئية . ولهذا يمكن وجوده ، بل هو بجميع المقاييس أكثر أشكال الليثيوم ثباتاً .

(ب) سيحتوى Be_2 على ثمانية الكترونات

$$\underset{\sigma_{1s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma^*_{1s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma_{2s}}{\uparrow\downarrow}\quad \underset{\sigma^*_{2s}}{\uparrow\downarrow}$$

ولن تكون هناك الكترونات ترابط ، ولهذا لا يوجد Be_2 .

مسألة ٢ – ٢٩ الأوربتالات الجزيئية التى تتكون عند تداخل مجموعتين من أوربتالات $2p$ الثلاثة هى :

$$\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^*_{2p_x}$$

(أزواج π ، *π فى حالة متدهورة) (أ) بين كيف يمكن لنظرية الأوربتالات الجزيئية أن تتوقع وجود خاصية البارامغناطيسية للأكسجين ، (ب) ما هو الارتباط النهائى (رتبة الرابطة) فى الأكسجين ؟

• التتابع الكامل للأوربتالات الجزيئية المتكونة عند تداخل الأوربتالات الذرية $n=1$ ، $n=2$ لجزيئات ثنائية الذرة هو :

$$\sigma_{1s}\sigma^*_{1s}\sigma_{2s}\sigma^*_{2s}\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^*_{2p_x}$$

وللأكسجين ١٦ الكترونا يمكن وضعها فى هذه الأوربتالات الجزيئية لتعطى .

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})^1(\pi^*_{2p_z})^1$$

(أ) الألكترونات فى الأوربتالين الجزيئين π^* غير مزدوجة ، ولهذا فإن الأكسجين يكتسب خاصية البارامغنطيسية .

(ب) الألكترونات فى الأوربتالات الجزيئية الأربعة الأولى تلغى تأثير بعضها البعض . وهناك ستة الكترونات فى أوربتالات الارتباط الثلاثة التالية ، والكترونين فى الأوربتالين المضادين للارتباط التاليين ، وبذلك يكون هناك تأثير ترابطى ناتج عن أربعة الكترونات . وتساوى رتبة الرابطة ½ × ٤ = ٢ ، وبذلك ترتبط ذرتى الأكسجين برابطة ثنائية .

مسألة ٢ – ٣٠ (أ) NO_2^+ خطى ، (ب) NO_2^- مثنى . فسر ذلك على ضوء الأوربتالات المهجنة المستخدمة بواسطة ذرة النتروجين .

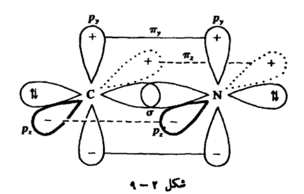
(أ) NO_2^+, $:\ddot{O}{=}\overset{+}{N}{=}\ddot{O}:$ لذرة النتروجين رابطتا سيجما ، وليس لها أزواج من الألكترونات غير المرتبطة ، ولهذا تحتاج إلى أوربتالين مهجنين . وتستخدم ذرة النتروجين الأوربتال المهجن sp ، وعلى هذا تكون رابطة السيجما خطية ، وتتحكم روابط السيجما فى النسق الهندسى للجزئ .

(ب) NO_2^-, $:\ddot{O}{=}\ddot{N}{:}\ddot{O}:^-$. لذرة النتروجين رابطتا سيجما وزوج واحد من الألكترونات غير المرتبطة ولهذا تحتاج إلى ثلاثة أوربتالات مهجنة . وتستخدم النتروجين هجين الأوربتال الذرى sp^2 ، وتكون زاوية الرابطة حوالى ١٢٠° .

مسألة ٢ — ٣١ ارسم تصورا للأوربتالات فى أيون السيانيد $:C{\equiv}N:^-$

• أنظر شكل ٢ — ٩ . لكل من ذرة الكربون وذرة النتروجين رابطة سيجما واحدة وزوج واحد من الألكترونات غير المرتبطة ، ولذلك فهى تحتاج إلى أوربتالين ذريين مهجنين sp ، ويقوم واحد من الأوربتالات المهجنة sp فى كل ذرة بتكوين رابطة سيجما ، بينما يقوم الآخر باستيعاب الزوج غير المرتبط . ويتبقى لكل ذرة أوربتال ذرى p_y وأوربتال ذرى p_z ويقوم الأوربتالان p_y بالتداخل لتكوين رابطة π_y فى المستوى xy ، بينما يتداخل الأوربتالان p_z لتكوين رابطة π_z فى المستوى xz ، وبذلك توجد رابطتا π متعامدتين على بعضهما البعض ورابطة σ بين ذرتى الكربون والنتروجين .

مسألة ٢ — ٣٢ (أ) أى من الجزيئات التالية تتوفر فيه روابط قطبية F_2 ، HF ، BrCl ، CH_4 ، $CHCl_3$ ، CH_3OH؟
(ب) عين الجزيئات القطبية .



شكل ٢ — ٩

• (أ) HF ، BrCl ، CH_4 ، $CHCl_3$ ، CH_3OH.

(ب) HF ، BrCl ، $CHCl_3$ ، CH_3OH عزم الروابط المفردة المتناسق فى الميثان ، يلغى بعضه بعضاً .

مسألة ٢ — ٣٣ إذا أخذنا فى الاعتبار الفرق فى السالبية الكهربية بين الأكسجين والكبريت فهل يبدى جزىء الماء أو جزىء كبريتيد الهيدروجين تأثيراً أكبر بالنسبة لكل من (أ) تجاذب القطب — قطب ، (ب) الرابطة الهيدروجينية .

• (أ) الماء ، (ب) الماء .

مسألة ٢ — ٣٤ لكل من ثلاثى فلوريد النتروجين NF_3 والنشادر NH_3 زوج من الألكترونات فى الركن الرابع من الهرم رباعى الأوجه . كما أن بين العناصر فى كل منها فروقا متماثلة فى السالبية الكهربية (١٫٠ للنتروجين والفلور ، ٠٫٩ النتروجين والهيدروجين). فسر السبب فى وجود عزم ازدواج أكبر للنشادر (١٫٤٦ D) بمقارنته بمثيله لثلاثى فلوريد النتروجين (٠٫٢٤ D) .

• تتجه الأقطاب فى الروابط الثلاث N—F نحو الفلور ، انظر شكل ٢ — ١٠ (أ) ، وهى تتعارض مع ، وتميل إلى إلغاء تأثير زوج الألكترونات غير المرتبط لذرة النتروجين . أما فى جزئ النشادر ، فان عزم الروابط الثلاث N—H يتجه نحو النتروجين ، انظر شكل ٢ — ١٠ (ب) ، وهى تضيف إلى تأثير زوج الألكترونات .

(ب) (أ)

شكل ٢ — ١٠

مسألة ٢ — ٣٥ اشرح السبب فى أن عزم الازدواج لجزىء كلوريد المثيلين CH_2Cl_2 أكبر منه فى حالة الكلوروفورم $CHCl_3$.

العزم الخالص العزم الخالص

(ب) (أ)

شكل ٢ — ١١

يتعارض العزم الناتج عن ذرة الهيدروجين وعن ذرة الكلور الموضوعة داخل دائرة فى الكلوروفوم ، مع العزم الناتج عن ذرتى الكلور الأخريين كما هو مبين فى شكل ٢ — ١١ (ب) . والقيم الحقيقية لكلوريد المثيلين والكلوروفوم هى ١,٦ D ، ١,٠ D على الترتيب .

مسألة ٢ — ٣٦ افترض أن هناك مركباً AB_2C_2 ترتبط فيه كل من B ، C بذرة A ، وأن السالبية الكهربية لهذه الذرات هى A = ٤ ، B = ٣ ، C = ٢ . أى من التراكيب التالية تكون له أقطاب ؟ (أ) هرم رباعى الأوجه ، (ب) ترتيب تكون فيه الذرات B ، C فى أركان مربع بينما تشغل A مركز هذا المربع بحيث : (i) توضع الذرات المتماثلة بجوار بعضها البعض ، (ii) توضع الذرات المتماثلة فى الأركان المتقابلة للمربع .

• انظر شكل ٢ — ١٢ . توجد أقطاب فى (أ) وفى (ب) (i) . أما فى الشكل (ب) (ii) فان عزم الروابط المفردة يقوم بالغاء بعضه بعضاً ، ولا تكون هناك أقطاب .

العزم الخالص = صفر العزم الخالص العزم الخالص

(ب) (أ)

شكل ٢ — ١٢

مسألة ٢ — ٣٧ عند مزج ٥٠ سم٣ من الكحول الأثيل مع ٥٠ سم٣ من الماء ، يقل حجم المحلول عن ١٠٠ سم٣ فسر ذلك .

• الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء والكحول أقوى من الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات المتشابهة فى كل من المركبين المفردين ، وتصبح جزيئات الماء والكحول أكثر قربا عند خلطها ، ولذلك ينكمش الحجم .

مسألة ٢ – ٣٨ أملاح الأمونيوم أكثر ذوباناً في الماء من أملاح الصوديوم المقابلة لها . فسر ذلك .

• يتذوب أيون الصوديوم بتجاذب القطب – أيون 'ion - dipole' ، فقط ، على حين يتذوب أيون النشادر بواسطة الرابطة الهيدروجينية ، وهي ذات قوة جذب أكبر .

$$H_3\overset{+}{N}—H---\overset{\delta-}{\ddot{O}}—\overset{\delta+}{H}$$
$$|$$
$$H$$

مسألة ٢ – ٣٩ يكون أيون الفلوريد F^- أكثر نشاطاً عند إذابة فلوريد الصوديوم في ثنائي مثيل سلفوكسيد .

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3$$

وفي الأسيتونتريل $CH_3C{\equiv}N$ عنه في الكحول المثيل . فسر ذلك .

• تسود الرابطة الهيدروجينية في الكحول المثيل (مذيب بروتي protic) ، $CH_3OH \ldots F^-$ وهذا يقلل من نشاط أيون الفلوريد ، على حين أن كلا من ثنائي مثيل سلفوكسيد وأسيتونتريل مذيبات لابروتية aprotic ، ولا تكون ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون فيها $C—H$ أية روابط هيدروجينية .

مسألة ٢ – ٤٠ أوجد رقم الأكسدة $(ON)_c$ لذرات الكربون في (أ)CH_3Cl (ب) CH_2Cl_2 (جـ)H_2CO (د) $HCOOH$ (هـ) CO_2 إذا كان رقم الأكسدة للكلور $(ON)_{Cl} = -1$.

• من جزء ٢ – ٥ :

(أ) $(ON)_c + (٣ \times ١) + (-١) =$ صفر ؛ $(ON)_c = -٢$
(ب) $(ON)_c + (٢ \times ١) + (٢ \times (-١)) =$ صفر ؛ $(ON)_c =$ صفر .
(جـ) $(ON)_c + (٢ \times ١) + (١ \times (-٢)) =$ صفر ؛ $(ON)_c =$ صفر
(د) $(ON)_c + ٢ + (-٤) =$ صفر ؛ $(ON)_c = -٢$
(هـ) $(ON)_c + (-٤) =$ صفر ؛ $(ON)_c = -٤$

مسألة ٢ – ٤١ يؤدي التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية إلى السماح بالدوران الحر حول رابطة π . فسر ذلك على ضوء الأوربتالات الجزيئية الترابطية والمضادة للترابط .

• يتداخل أوربتالان ذريان من نوع *p* لتكوين أوربتالين جزيئيين من نوع π (ارتباطي) ، π* (مضاد للارتباط) . ويملأ الألكترونان الموجودان في الأوربتال الذري الأصلي *p* ، الأوربتال الجزيئي π (الحالة الأساسية) . ويسبب فوتون من الأشعة البنفسجية استثارة أحد الألكترونات من π إلى π* (الحالة المستثارة) .

الحالة الأساسية $\underset{\pi}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{\pi^*}{__}$ $\xrightarrow{uv}$ الحالة المستثارة $\underset{\pi}{\uparrow}$ $\underset{\pi^*}{\downarrow}$

الألكترون المستثار لا يغير حركته المغزلية في بادئ الأمر) ويزول بذلك الأثر الترابطي للألكترونين ، ولا يتبقى الآن إلا رابطة سيجما فقط بين الذرتين المرتبطتين ، ويمكن حينئذ أن يحدث الدوران حول الرابطة .

مسألة ٢ – ٤٢ أكتب تراكيب الرنين المساهمة وتركيب الهجين غير محدد المكان لكل من :

(أ) BCl_3 ، (ب) H_2CN_2 (ديازوميثان) .

• (أ) البورون ٦ الكترونات فى مداره الخارجى فى مركب BCl_3 ، ويستطيع أن يستوعب ثمانية الكترونات بجعل إحدى روابط B—Cl تكتسب بعض خواص الرابطة الثنائية .

$$:\ddot{Cl}-B(-\ddot{Cl}:)-\ddot{Cl}: \longleftrightarrow \ \overset{+}{Cl}{=}\overset{-}{B} \ \longleftrightarrow \ \longleftrightarrow \ \equiv \ Cl^{\delta+}\text{---}B^{\delta-}$$

جميعها متكافئة

(ب) $H_2C{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{\ddot{N}}: \longleftrightarrow H_2\overset{-}{\ddot{C}}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \ = \ H_2\overset{\delta-}{C}{=}\overset{+}{N}{=}\overset{\delta-}{N}:$

مسألة ٢ — ٤٣ رتب التراكيب المساهمة لكل من (أ) كلوريد الفاينيل ، $H_2C{=}CHCl$ ، (ب) حمض الفورميك HCOOH تبعاً للزيادة فى الأهمية (الزيادة فى الثبات) ، مع إعطاء أرقام مبتدءاً من ١ للأكثر أهمية وثباتاً .

• (أ)

$$\underset{I}{H_2C{=}CH{-}\ddot{Cl}:} \longleftrightarrow \underset{II}{H_2\overset{-}{\ddot{C}}{-}CH{=}\overset{+}{Cl}:} \longleftrightarrow \underset{III}{H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}\overset{-}{Cl}:}$$

I هو الأكثر أهمية لعدم احتوائه على شحنات وضعية . III هو أقلها ثباتاً لاحتوائه على ذرة كربون بها نقص فى الألكترونات ، كما أن ذرة الكلور فيه تستخدم أوربتال $3d$ الفارغ لاستيعاب زوج خامس من الألكترونات . ولا يستطيع الفلور أن يسلك بطريقة مماثلة . وترتيب الثبات هو

$$I(1) > II(2) > III(3)$$

(ب)

$$\underset{V}{H{-}\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}{-}\ddot{O}{-}H} \longleftrightarrow \underset{VI}{H{-}\overset{:\ddot{O}^-}{\overset{|}{C}}{=}\overset{+}{O}{-}H} \longleftrightarrow \underset{VII}{H{-}\overset{:\ddot{O}^-}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}{-}\ddot{O}{-}H} \longleftrightarrow \underset{VIII}{H{-}\overset{:\overset{+}{O}:}{\overset{|}{\overset{-}{C}}}{-}\ddot{O}{-}H}$$

كل من V ، VI به أكبر عدد من الروابط التساهمية ، وهما بذلك أكثر ثباتاً من كل من VII ، VIII ولا يحتوى V على شحنات وضعية ، وهو بذلك أكثر ثباتاً من VI ويعتبر VIII أقل ثباتاً من VII لأن VIII يقع نقص الألكترونات فيه على ذرة الأكسجين وهى ذرة أكثر سالبية من ذرة الكربون فى VII والتى بها نقص فى الألكترونات . وترتيب الثبات هو

$$V(١) > VI(٢) > VII(٣) > VIII(٤)$$

الفصل الثالث

النشاط الكيميائى والتفاعلات العضوية

CHEMICAL REACTIVITY AND ORGANIC REACTIONS

٣ ــ ١ ميكانيكية التفاعل

تسمى الطريقة التى يحدث بها التفاعل ، ميكانيكية . وقد يحدث التفاعل فى خطوة واحدة ، أو كما يحدث كثيراً فى تتابع من عدة خطوات . ومثال ذلك $A + B \rightarrow X + Y$ قد يحدث على خطوتين :

$$A \rightarrow I + X \ (١) \quad \text{يتبعها} \quad B + I \rightarrow Y \ (٢)$$

وتسمى المواد المشابهة لمادة I والتى تتكون فى إحدى الخطوات ، ثم تستهلك فى الخطوات التالية ، بالمواد الوسيطة 'intermediates' وقد يحدث فى بعض الأحيان أن تعطى نفس المواد المتفاعلة ، مجموعتين من النواتج بميكانيكيتين مختلفتين .

٣ ــ ٢ المواد الوسيطة المحتوية على الكربون

تنتج المواد الوسيطة المحتوية على الكربون غالباً عن طريق نوعين من أنواع كسر الرابطة :

تفاعلات الانقسام غير المتكافئ (القطبى) : 'heterolytic' ، ويذهب فيها الألكترونان إلى إحدى المجموعات $A:^{-} + B^{+}$ أو $A : B \rightarrow A^{+} + :B^{-}$

تفاعلات الأنقسام المتكافئ (الشق) : 'homolytic ، وفيها تأخذ كل مجموعة واحداً من الالكترونات

$$A : B \rightarrow A. + B.$$

١ ــ أيونات الكربونيوم أو الكربوكاتيونات : 'carbocations' عبارة عن أصناف ذات شحنة موجبة وتحتوى على ذرة كربون لماسة الكترونات فى ثلاثة روابط :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{+}$$

٢ ــ الكربانيونات 'carbanions' عبارة عن أصناف ذات شحنة سالبة تشتمل على ذرة كربون لها ثلاثة روابط وزوج من الألكترونات غير المرتبطة :



٣ ــ الشقوق عبارة عن أصناف بها واحد من الألكترونات غير المزدوجة على الأقل ، وهى تمثل مجموعة عريضة يكون الشق التالى مثالا لها .



٤ — الكربينات 'carbenes' عبارة عن أصناف متعادلة بها ذرة كربون متصلة برابطتين ولها الكترونان وهي على نوعين : المفردة 'singlet'

$$-\overset{\uparrow\downarrow}{C}-$$

وفيها يتخذ الالكترونان حركة مغزلية متعارضة ، وبذلك يزدوجان فى أوربتال واحد ، والنوع الثانى هو الثلاثية 'triplet' .

$$-\underset{\uparrow}{\overset{\uparrow}{C}}-$$

وفيها يتخذ الألكترونان حركة مغزلية فى نفس الاتجاه ويوجدان فى أوربتالات مختلفة .

٣ — ٣ انواع التفاعلات العضوية

١ — الإحلال (الاستبدال) . وفيها تحل ذرة أو مجموعة من الذرات محل ذرة أخرى أو مجموعة من الذرات .

٢ — الإضافة . وفيها يتحد جزيئان لتكوين جزئ واحد . وكثيرا ما تحدث الإضافة عند الرابطة الثنائية أو الرابطة الثلاثية ، وفى بعض الأحيان عند الحلقات صغيرة الحجم .

٣ — الإزالة 'elimnation' وهى عكس الإضافة ، ويتم فيها نزع ذرتين أو مجموعتين من أحد الجزيئات وتؤدى إزالة الذرات أو المجموعات من ذرات مختلفة إلى تكوين رابطة أخرى بين تلك الذرات . وإذا انتزعت الذرات أو المجموعات من ذرات متجاورة (إزالة — بيتا) . تكونت رابطة متعددة ، ولو أنها أخذت من ذرات أخرى غير متجاورة تكونت حلقة . أما إذا أزيلت الذرات أو المجموعات من نفس الذرة (إزالة — الفا) تكون الكربين .

٤ — التعدل 'rearrangement' تتعدل الروابط فى المواد المتفاعلة مثل تحويل مركب إلى الأيسومر المقابل .

٥ — الأكسدة والاختزال « ريدوكس 'redox' » . تشمل هذه التفاعلات انتقال الألكترونات أو تغير رقم الأكسدة . وتعنى الأكسدة تقليل عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون ، وزيادة فى عدد الروابط بينها وبين الذرات الأخرى مثل C ، O ، N ، Cl ، Br ، F ، S .

مسألة ٣ — ١ فيما يلى خطوات ميكانيكية كلورة الميثان :

خطوات الإبتداء

$$:\ddot{C}l:\ddot{C}l: + \text{energy} \longrightarrow :\ddot{C}l\cdot + \cdot\ddot{C}l: \qquad (١)$$

شقوق الكلور

خطوات التوالى

$$H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{C}}}:H + \cdot\ddot{C}l: \longrightarrow H:\ddot{C}l: + H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{C}}}\cdot \qquad (٢)$$

شقوق المثيل

$$H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{C}}}\cdot + :\ddot{C}l:\ddot{C}l: \longrightarrow H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{C}}}:\ddot{C}l: + \cdot\ddot{C}l: \qquad (٣)$$

وتمثل خطوات التوالى خطوات التفاعل الكامل . (أ) اكتب المعادلة التى تبين التفاعل الكلى ، (ب) ما هى المواد الوسيطة فى التفاعل الكلى ؟ (جـ) أى من هذه التفاعلات ذو انقسام متكافئ ؟ (د) أيها تفاعل استبدال ؟ (هـ) فى أى تفاعل تحدث الإضافة (و) ما هى الأصناف التى قد تتصادم لتعطى نواتج جانبية ؟

(أ) أضف الخطوتين (٢) (٣) : $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

(ب) المواد الوسيطة المتكونة والتى يتم استهلاكها هى $H_3C\cdot$ ، $:\ddot{Cl}\cdot$

(جـ) كل خطوة عبارة عن انقسام متكافئ ، فى الخطوتين (١) ، (٣) ينكسر Cl_2 ؛ وفى الخطوة (٢) ينكسر CH_4 .

(د) خطوة (٣) تشتمل على استبدال شق الكلور $Cl\cdot$ من جزئ Cl_2 بواسطة شق $CH_3\cdot$ وفى الخطوة (٢) يحل شق الكلور محل شق الميثل فى الميثان .

(هـ) لا يوجد .

(و) $CH_3\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH_3$ (إيثان) .

مسألة ٣ — ٢ تعرف على (١) أيونات الكربونيوم ، (٢) الكربانيونات ، (٣) الشقوق ، (٤) الكربينات ، فى كل مما يلى :

(أ) $(CH_3)_2C:$ (د) $(CH_3)_3C:^-$ (ز) $C_6H_5\dot{C}HCH_3$

(ب) $(CH_3)_3C\cdot$ (هـ) $CH_3CH_2\dot{C}H_2$ (ح) $CH_3\ddot{C}H$

(جـ) $(CH_3)_3C^+$ (و) $CH_3CH{=}\overset{+}{C}H$

(جـ) ، (و) أيونات كربونيوم

(د) كربانيون

(ب) ، (هـ) ، (ز) شقوق

(أ) ، (ح) كربينات

مسألة ٣ — ٣ أكتب صيغ الأصناف التى تنتج من (أ) الانقسام المتكافئ ، (ب) الانقسام غير المتكافئ لرابطة الكربون C—C فى الإيثان C_2H_6 ثم صنف هذه النواتج .

(أ) $H_3C{:}CH_3 \longrightarrow H_3C\cdot + \cdot CH_3$

إيثان   شقوق ميثل

(ب) $H_3C{:}CH_3 \longrightarrow H_3C^+ + {:}\bar{C}H_3$

إيثان   أيون كربونيوم   كربانيون

مسألة ٣ — ٤ صنف ما يلى كتفاعلات إحلال أو إضافة أو إزالة أو تعدل أو ريدوكس . (التفاعل الواحد قد يكون له أكثر من وصف) .

(أ) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$

(ب) $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$

(جـ) $CH_3CHClCHClCH_3 + Zn \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + ZnCl_2$

(د) $NH_4^+(CNO)^- \longrightarrow H_2N\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$

(هـ) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CH$

(و) $\underset{H_2C\text{—}CH_2}{\overset{CH_2}{\triangle}} + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2CH_2Br$

(ز) $3CH_3CHO + 2MnO_4^- + OH^- \xrightarrow{\Delta} 3CH_3COO^- + 2MnO_2 + 2H_2O$ (Δ means heat.)

(ح) $HCCl_3 + OH^- \longrightarrow {:}CCl_2 + H_2O + Cl^-$

• (أ) إضافة وريدوكس . فى هذا التفاعل تضيف ذرتا البروم إلى ذرتى الكربون المرتبطتين برابطة ثنائية (إضافة – ١ ، ٢) . وقد تغير رقم الأكسدة للكربون من ٤ – ٢ (٢) — ٢ = – ٢ إلى ٤ – ٢ (٢) – ١ = – ١ . كذلك تغير رقم الأكسدة البروم من ٧ – ٧ = صفر إلى ٧ – ٨ = – ١ .

(ب) استبدال مجموعة هيدروكسيل بذرة كلور .

(جـ) إزالة وريدوكس . يقوم الزنك بإزالة ذرتى كلور من ذرات الكربون المتجاورة ليعطى رابطة ثنائية وكلوريد الزنك (إزالة – بيتا) ، وبذلك يختزل المركب العضوى ويتأكسد الزنك .

(د) تعـدل

(هـ) تعـدل (أسمرة isomerization) .

(و) إضافة وريدوكس . تمت إضافة ذرات البروم إلى ذرتى كربون فى الحلقة . وبذلك تأكسدت ذرات الكربون ، واختزلت ذرات البروم .

(ز) ريدوكس . يتأكسد الألدهيد بينما يختزل أيون البرمنجنات MnO^-_4 .

(ح) إزالة ، أزيل بروتون H^+ وأيون كلور Cl^- من نفس ذرة الكربون (إزالة – الفا) .

٣ — ٤ الكواشف الالكتروفيلية والنيوكليوفيلية

تحدث التفاعلات عادة عند المواقع النشيطة للجزيئات والأيونات . وتنقسم هذه المواقع أساساً إلى مجموعتين .

وتتميز إحدى هذه المجموعات بأنها ذات كثافة الكترونية عالية وذلك لأن الموقع (أ) به زوج من الألكترونات غير المرتبطة أو (ب) هوالطرف السالب δ^- لرابطة قطبية أو (جـ) به الكترونات π . وهذه المواقع الغنية بالألكترونات تعتبر **نيوكليوفيلية** ، وتسمى الأصناف التى تمتلك مثل هذه المواقع **بالنيوكليوفيلات أو مانحة للألكترونات** . وتتميز المجموعة الثانية (أ) بأن لها القدرة على استقبال زيادة من الألكترونات ، أو (ب) بأنها الطرف الموجب δ^+ لرابطة قطبية . وتعتبر هذه المواقع التى تنقصها الألكترونات **الكتروفيلية** وتسمى الأصناف التى تمتلك مثل هذه المواقع **بالألكتروفيلات أو مستقبلة للألكترونات** ، وتحدث كثير من التفاعلات بتكوين روابط بين موقع نيوكليوفيل وموقع الكتروفيل .

مسألة ٣ – ٥ صنف الأصناف التالية على أنها (١) نيوكليوفيلات أو (٢) الكتروفيلات ، مبينا أسباب هذا التصنيف (أ) $H\ddot{O}:^-$ ، (ب) $:C\equiv N:^-$ ، (جـ) $:\ddot{Br}^+$ ، (د) BF_3 ، (هـ) $H_2\ddot{O}:$ (و) $AlCl_3$ ، (ز) $:NH_3$ ، (ح) $H_3C^-:$ (كربانيون) ، (ط) SiF_4 (ك) Ag^+ ، (ل) H_3C^+ (أيون كربونيوم) ، (م) H_2C (كربين) ، (ن) $:\ddot{I}:^-$.

١ – (أ) ، (ب) ، (هـ) ، (ز) ، (ح) ، (ن) ، ويتوفر فى هذه النيوكليوفيلات جميعاً أزواج من الألكترونات غير المرتبطة ، وجميع الأنيونات نيوكليوفيلات كامنة .

٢ – (د) ، (و) ، وهى عبارة عن جزيئات لا يتوفر فى ذراتها المركزية (B ، Al) سوى ستة الكترونات فقط ، وهى أقل من الثمانيات المطلوبة ، وتعتبر بذلك ناقصة الألكترونات 'electron-deficient' وكل من (جـ) ، (ك) ، (ل) تحمل شحنة موجبة ، وهى بذلك تنقصها الألكترونات ، وجميع الكاتيونات الكتروفيلات . وتستوعب ذرة السليكون فى (ط) أكثر من ثمانية الكترونات عندما تستخدم أوربتال *d* ، وبذلك تتصرف كالكتروفيل ، ومثال ذلك

$$SiF_4 + 2:\ddot{F}:^- \longrightarrow SiF_6^{2-}$$

ورغم أن ذرة الكربون فى (م) بها زوج من الألكترونات غير المرتبطة ، إلا أن (م) عبارة عن الكتروفيل وذلك لأن ذرة الكربون بها ستة الكترونات فقط .

مسألة ٣ – ٦ لماذا كان التفاعل $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$ استبدالا نيوكليوفيلياً ؟

• أيون الهيدروكسيل $\ddot{O}H^-$: به زوج من الألكترونات غير المرتبطة ، وهو نيوكليوفيل . ونظراً للطبيعة القطبية للرابطة .

$$\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Br}$$

فإن ذرة الكربون تسلك وكأنها موقع الكتروفيل ، وتبدأ عملية استبدال Br^- بواسطة OH^- بهجوم النيوكليوفيل $H\ddot{O}^-$.

٣ — ٥ الديناميكا الحرارية THERMODYNAMICS

تحدد كل من الديناميكا الحرارية ، ومعدل التفاعل ما إذا كان التفاعل سيسرى أم لا . وتعين الديناميكا الحرارية لأى نظام على ضوء عديد من الدوال العامة .

١ — ΔE التغير فى الطاقة ، وتساوى q_v وهى الحرارة المنقولة من أو إلى نظام عند حجم ثابت : $\Delta E = q_v$.

٢ — ΔH التغير فى الإنثالبى ، ويساوى q_p وهى الحرارة المنقولة من أو إلى نظام عند ضغط ثابت $\Delta H = q_p$. وبما أن أغلب التفاعلات العضوية تجرى عند الضغط الجوى فى أوان مفتوحة ، فان ΔH تستعمل أكثر من ΔE. وبالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على السوائل أو المواد الصلبة فقط فان $\Delta E = \Delta H$ وتعين ΔH بالنسبة للتفاعل الكيميائى على أنها الفرق بين إنثالبى النواتج H_P وبين انثالبى المواد المتفاعلة H_R :

$$\Delta H = H_P - H_R$$

وإذا كانت الروابط فى النواتج أكثر ثباتاً من الروابط فى المواد المتفاعلة فان ΔH تصبح سالبة (التفاعل طارد للحرارة) .

٣ — ΔS وهى التغير فى الأنتروبى . والأنتروبى مقياس للعشوائية ، وكلما زادت العشوائية زادت قيمة S على حين تقل قيمة S كلما زاد النظام . وبالنسبة لتفاعل ما .

$$\Delta S = S_P - S_R$$

٤ — ΔG وهى التغير فى الطاقة الحرة . وعند ثبات الحرارة ،

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{الحرارة المطلقة})$$

مسألة ٣ — ٧ بين ما إذا كانت التفاعلات التالية لها ΔS موجبة أو سالبة ، ثم وضح السبب فى هذا الاختيار :

(أ) $H_2 + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow H_3CCH_3$

(ب) $\text{(cyclo-)}\ CH_2 / H_2C{-}CH_2 \xrightarrow{\Delta} H_3C{-}CH{=}CH_2$

(جـ) $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$

• (أ) سالبة . يتحول جزيئان إلى جزىء واحد مما يؤدى إلى مزيد من النظام (عشوائية أقل) فى الناتج $(S_P < S_R)$.

(ب) موجبة . تنفتح الحلقة الجامدة لتعطى مركباً لا حلقياً له فى هذه الحالة حرية الدوران حول الرابطة الأحادية C—C $(S_R < S_P)$.

(جـ) موجبة . تتذوب الأيونات بزيادة من جزيئات الماء أكثر مما يتذوب حمض أسيتيك . وعندما تتحول الأيونات إلى جزيئات ، فإن كثيرا من جزيئات الماء التى نحن بصددها تنطلق حرة ، مما يؤدى إلى مزيد من العشوائية $(S_P < S_R)$.

مسألة ٣ — ٨ بين الحالة الأكثر ثباتاً للماء (بخار ، سائل ، ثلج) ، على ضوء كل من (أ) الإنثالبى (ب) الأنتروبى ، (جـ) الطاقة الحرة .

• (أ) التحول من غاز ← سائل ← صلب عمليات طاردة للحرارة ، ولهذا فإن الثلج له أقل إنثالبى ، ونتيجة لذلك يجب أن يكون الثلج أكثر ثباتاً .

(ب) التحول صلب ← سائل ← غاز ، يوضح زيادة فى العشوائية ، وبالتالى زيادة فى الأنتروبى ، ولهذا السبب يجب أن يكون البخار أكثر ثباتاً .

(جـ) الاتجاه هنا نحو أقل إنثالبى وأعلى أنتروبى فى حالة تعارض ، ولا يمكن استخدام أيهما وحده للتنبؤ بالحالة المفضلة . ويمكن استخدام G وحدها التى تعطى توازنا بين H ، S ؛ والحالة المفضلة هى التى تكون فيها G أقل ما يمكن أو ذلك التفاعل التى تكون فيه سالبية ΔG أكبر ما يمكن .

وبالنسبة للماء فهذه الحالة هى الحالة السائلة ، وهى حقيقة لا يمكن التنبؤ بها حتى يتم حسابها باستخدام المعادلة $G = H - TS$.

٣ — ٦ طاقات تفكك الرابطة BOND DISSOCIATION ENERGY

طاقة تفكك الرابطة (ويعبر عنها ΔH in kJ mol^{-1}) هى الطاقة اللازمة للتفكك المتكافىء الماص لحرارة للرابطة التساهمية $A{:}B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$ وتكون ΔH موجبة . أما تكوين الرابطة وهى عكس هذا التفاعل ، فهو طارد لحرارة وتكون فيه قيمة ΔH سالبة . وتعرف ΔH لتفاعل ما على أنها حاصل جمع كل قيم ΔH (الموجبة) لكسر الروابط بالإضافة إلى حاصل جمع كل قيم ΔH (السالبة) لتكوين الروابط .

مسألة ٣ — ٩ احسب ΔH للتفاعل $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ ، إذا كانت طاقات تفكك الروابط بوحدات kJ mol^{-1} هى : ٤٣٥ لرابطة C — H ، ٢٤٣ لرابطة Cl — Cl ، ٣٣٩ لرابطة C—Cl ٤٣١ لرابطة H—Cl .

● القيم موضحة أسفل كل رابطة :

$$\underbrace{\underset{435}{H_3C\text{—}H} + \underset{243}{Cl\text{—}Cl}}_{\text{كسر (ماص لحرارة)}} \longrightarrow \underbrace{\underset{(-339)}{H_3C\text{—}Cl} + \underset{(-431)}{H\text{—}Cl}}_{\text{تكوين (طارد لحرارة)}} = -92$$

والتفاعل طارد للحرارة حيث $\Delta H = -$ ٩٢ kJmol^{-1}

٣ — ٧ الاتزان الكيميائى CHEMICAL EQUILIBRIUM

يستطيع أى تفاعل كيميائى أن يسرى فى كلا الاتجاهين $dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$ حتى ولو كان سريان التفاعل فى اتجاه واحد بنسبة ضئيلة جدا . ويصل التفاعل إلى حالة الاتزان عندما لا يتغير تركيز A ، B ، X ، Y حتى وإن كان كل من التفاعل العكسى ، والتفاعل الطردى آخذاً فى السريان .

ولكل تفاعل انعكاسى تعبير عن الاتزان يحدد فيه ثابت الاتزان K_e على ضوء التركيز الجزيئى (مول / لتر) كما هو مبين بالأقواس المربعة :

$$K_e = \frac{[X]^f[Y]^g}{[A]^d[B]^e}$$

النواتج مفضلة K_e كبير

المواد المتفاعلة مفضلة K_e صغير

ويتغير K_e فقط بتغير درجة الحرارة .

وتتعلق ΔG لتفاعل ما بثابت الاتزان k_e بالعلاقة التالية ،

$$\Delta G = -2.303\ RT \log K_e$$

حيث R هو ثابت الغاز الجزيئى (٨,٣١٤ JK^{-1} mol^{-1}) ، T هى درجة الحرارة المطلقة

مسألة ٣ – ١٠ إذا أعطيت التفاعل الانعكاسي

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

فما هي التغيرات التي يمكنك إجراءها لزيادة حصيلة أسيتات الإثيل $CH_3COOC_2H_5$؟

• يجب إزاحة الاتزان إلى اليمين ، وهو جانب الاتزان الذي تقع فيه أسيتات الإثيل . ويمكن إجراء ذلك بأي من الوسائل الآتية : إضافة الكحول ، أو إضافة حمض أسيتيك ، أو إزالة الماء ، أو إزالة أسيتات الإثيل .

مسألة ٣ – ١١ لخص العلاقات بين علامات كل من ΔH ، $T\Delta S$ ، ΔG ، وقيمة ثابت الاتزان K_e ثم بين إن كان سريان التفاعل جهة اليمين أو جهة اليسار بالنسبة للمعادلة المكتوبة .

• انظر جدول ٣ – ١

جدول ٣ – ١

K_e	اتجاه التفاعل	ΔG	$\Delta H -$	$T\Delta S =$
١ <	طردي ← اليمين	—	+	—
١ >	عكسي ← اليسار	+	—	+
؟	يعتمد على الظروف	سالبة عادة إذا كانت $\Delta H <$ — ٦٣ $kJ\ mol^{-1}$	—	—
؟	يعتمد على الظروف	موجبة عادة إذا كانت $\Delta H >$ + ٦٣ $kJ\ mol^{-1}$	+	+

مسألة ٣ – ١٢ إذا أعطيت

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \overset{AlCl_3}{\rightleftharpoons} CH_3CH(CH_3)CH_3 \quad \Delta H = -8370\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta S = -15.44\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

ع – بيوتان   إيسوبيوتان

علل ما لوحظ من أن الإيسوبيوتان هي الأيسومر الأكثر ثباتاً عند ٢٩٨ K (٢٥°م) ولكن عند ٥٤٢ K (٢٦٩°م) ، يوجد الإيسومران بالتساوي .

• تغير ثابت الاتزان

$$K_e = \frac{[\text{إيسوبيوتان}]}{[\text{ع – بيوتان}]}$$

بالحرارة ، يعكس تغير الطاقة الحرة للنظام . احسب ΔG عند ٢٩٨ K وعند ٥٤٢ K من المعادلة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔG ٢٩٨ = (– ٨٣٧٠) – (٢٩٨ K) (– ١٥,٤٤) = – ٣٧٦٩ $J mol^{-1}$

ΔG ٥٤٢ = (– ٨٣٧٠) – (٥٤٢ K) (– ١٥,٤٤) = صفر $J\ mol^{-1}$

وعند ٢٩٨ K فإن العلاقة K_e $\Delta G = -2.303\ RT \log_{10}$ تعطي

– ٣٧٦٩ = (– ٢,٣٠٣) (٨,٣١٤) (٢٩٨ K) $\log_{10} K_e$

وبذلك فإن $\log_{10} K_e$ = ٠,٦٦ ، K_e = ٤,٥٧

إذن ٤,٥٧ = $\frac{س}{١ - س}$

حيث س = (أيسوبيوتان) ، ١ − س = (ع − بيوتان) . وبحل المسألة نجد أن س = ٠,٨٢ أي أن ٨٢ ٪ من الخليط هو الأيسوبيوتان .
وعند ٥٤٢ K ، تكون ΔG = صفرا ، وبذلك تصبح $\log_{10} K_e$ = صفر ، K_e = ١ ؛ ويعنى هذا وجود خليط من الأيسومرين بنسبة ١ : ١ .

وعند درجات حرارة أعلى من ٥٤٢ K ، يصبح ع − بيوتان هو الأكثر ثباتاً ، لأن ΔG تكون موجبة القيمة .

مسألة ٣ − ١٣ عند تفاعل واحد جرام جزىء من كل من الإيثانول ، وحمض أسيتيك ، عند ٢٥° م يتكون ٠,٦٦٧ مول من أسيتات الاثيل عند حالة الاتزان

$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

إيثانول — حمض أسيتيك — أسيتات إثيل — ماء

أحسب K_e

$$K_e = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3CH_2OH][CH_3COOH]} = \frac{(٠,٦٦٧)(٠,٦٦٧)}{(١ - ٠,٦٦٧)(١ - ٠,٦٦٧)} = ٤,٠$$

مسألة ٣ − ١٤ احسب قيمة ΔG عند ٢٥° م للتفاعل المذكور فى مسألة ٣ − ١٣ .

• من المعادلة $\Delta G = -2.303\ RT \log_{10} K_e$

ΔG = (−٢,٣٠٣) (٨,٣١٤) (٢٩٨ K) $\log_{10}$ ٤,٠ = — ٣٤٣٥ $Jmol^{-1}$

وتعنى علامة ΔG السالبة أن النواتج ، وهى أسيتات الإثيل والماء هى المفضلة .

مسألة ٣ − ١٥ عند ٢٥° م يكون ثابت الاتزان K_e لتكوين الاستر الحلقى (لاكتون) حوالى ١٠٠٠ .

$$\begin{array}{c} H_2C\!-\!CH_2\!-\!COOH \\ | \\ H_2C\!-\!OH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} H_2C\!-\!CH_2\!-\!C\!=\!O \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C\!-\!\!-\!\!-\!O \end{array} + H_2O$$

وبما أن التغيرات فى الروابط فى هذا التفاعل تتشابه مع مثيلاتها فى مسألة ٣ − ١٣ ، فإن كلا التفاعلين له نفس قيمة ΔH . استخدم دالات الديناميكا الحرارية لتفسير السبب فى أن ثابت الاتزان لهذا التفاعل له قيمة أكبر من ثابت الاتزان فى مسألة ٣ − ١٣ .

• تعنى كبر قيمة K_e زيادة سالبية ΔG . وحيث أن ΔH لها نفس القيمة تقريبا فى كل من التفاعلين ، فان ΔG الأكثر سالبية تعنى أن ΔS لهذا التفاعل تكون ذات قيمة موجبة أكثر وزيادة القيمة الموجبة للدالة ΔS (زيادة العشوائية) متوقعة فى هذا التفاعل ، لأن جزىء واحد قد تحول إلى جزيئين ، فى حين أنه فى التفاعل المذكور فى مسألة ٣−١٣ يتحول جزيئان إلى جزيئين آخرين . وعندما يوجد موقعا تفاعل مثل OH ، COOH فى جزىء واحد ، فان التفاعل يكون داخل جزيئى 'intramolecular' ، بينما إذا وجد هذين الموقعين فى جزيئات مختلفة كما فى مسألة ٣ − ١٣ ، فإن التفاعل يكون بين جزيئى 'intermolecular' . وعادة ما تكون قيمة ΔS موجبة أكثر فى التفاعلات الداخل جزيئية عنها فى حالة التفاعلات البين جزيئية .

٣ — ٨ معدلات التفاعلات RATES OF REACTIONS

يعبر عن معـدل التفاعل .

كما يلى

$$dA + eB \longrightarrow fC + gD$$

$$[A]^x\ [B]^y\ k\ =\ \text{المعدل}$$

حيث k هى ثابت المعدل عند درجة الحرارة T . تعين القيمة العددية لكل من x ، y عملياً ، وليس من الضرورى أن تكون مثل معاملات التفاعل الكيميائى d ، e . ويعرف حاصل جمع x ، y التفاعل على أنها رتبة 'order' التفاعل .

والظروف التجريبية ، بخلاف التركيز ، التى تؤثر على معدلات التفاعلات هى :

درجة الحرارة : بصفة عامة ، تؤدى زيادة درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات إلى مضاعفة قيمة k .

حجم الجسيم : زيادة مساحة السطح للمواد الصلبة بالسحق ، يزيد من معدل التفاعل .

الحوافز والمثبطات : الحافز مادة تساعد على زيادة معدل التفاعل ، ويمكن استعادته دون تغيير عند نهاية التفاعل ، أما المثبطات فهى تقلل المعـدل .

والعوامل التى تحدد معـدل تفاعل ما عند ظروف معينة هى :

١ — عدد الاصطدامات فى وحدة الزمن : كلما زادت الفرصة لاصطدام الجزيئات ، زادت سرعة التفاعل . وتتعلق احتمالات الاصطدام بعدد جزيئات كل نوع من المواد المتفاعلة ، وهى تتناسب طردياً مع التركيز الجزيئى .

٢ — إنثالبى التنشيط (طاقة التنشيط E_{act}).($\Delta H^{\ddagger}$) . قد يسرى التفاعل فقط عندما يكون للجزيئات المتصادمة محتوى من الإنثالبى $\Delta H^{\ddagger}$ أزيد من المتوسط . **وكلما قلت قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ ، زادت فرصة نجاح الاصطدامات ، وزادت سرعة التفاعل** ($\Delta H^{\ddagger} = E_{act}$ عند ثبات الضغط) .

٣ — أنتروبى التنشيط .($\Delta S^{\ddagger}$) . لا تؤدى جميع الاصطدامات التى تحدث بين الجزيئات التى يتوفر لها ΔH المطلوبة ، إلى حدوث التفاعل . ويجب أن تحدث الاصطدامات بين الجزيئات ، فى أغلب الأحوال بنسق معين تدل عليه قيمة $\Delta S^{\ddagger}$. **وكلما زاد انتظام ، أو قلت عشوائية ، الجزيئات المتصادمة ، قلت قيمة أنتروبى التنشيط وقلت سرعة التفاعل .**

مسألة ٣ — ١٦ عين أثر تغير المذيب على معدل التفاعل إذا سبب هذا التغير : (أ) زيادة فى $\Delta H^{\ddagger}$ ونقصاً فى $\Delta S^{\ddagger}$. (ب) نقصاً فى $\Delta H^{\ddagger}$ وزيادة فى $\Delta S^{\ddagger}$ ، (جـ) زيادة فى كل من $\Delta H^{\ddagger}$ ، $\Delta S^{\ddagger}$ (د) نقصاً فى كل من $\Delta H^{\ddagger}$ ، $\Delta S^{\ddagger}$

(أ) نقص فى معدل التفاعل . (ب) زيادة فى معدل التفاعل . (جـ) يميل التغير فى $\Delta H^{\ddagger}$ إلى تقليل المعدل ، ولكن التغير فى $\Delta S^{\ddagger}$ يميل إلى زيادة المعدل . ولا يمكن التنبؤ بما يحدث عند جمع التأثيرين معاً . (د) الاتجاهات هنا مضادة لما فى جزء (جـ) ولا يمكن التنبؤ بالأثر الناتج .

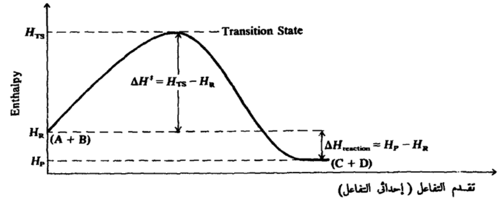
وفى كثير من الحالات يكون التغير فى $\Delta H^{\ddagger}$ أكثر أهمية من التغير فى $\Delta S^{\ddagger}$ بالنسبة للتأثير على معدل التفاعل .

٣ — ٩ نظرية الحالة الانتقالية ومنحنيات الانثالبى

عند اصطدام المواد المتفاعلة التى لها ما يكفى من إنثالبى التنشيط ، ويكون تنسيقها مناسباً ، فانها تمر خلال حالة إنتقالية فرضية تكسر فيها بعض الروابط فى حين تتكون فيها روابط أخرى .

وتتضح العلاقة بين الحالة الانتقالية (TS) 'transition state' والمواد المتفاعلة (R) ، ونواتج التفاعل (P) من منحنى الإنثالبى (الطاقة) فى شكل ٣ — ١ لتفاعل من خطوة واحدة وطارد للحرارة $A + B \rightarrow C + D$. وعند حالة الاتزان ، يصبح تكوين

جزيئات ذات إنثالبي منخفض أي $C+D$ ، أكثر تفضيلا ، ولا ينطبق هذا إلا إذا كانت ΔH لهذا التفاعل أكثر أهمية من $T\Delta S$ في تعيين حالة الاتزان .



شكل ٣ – ١

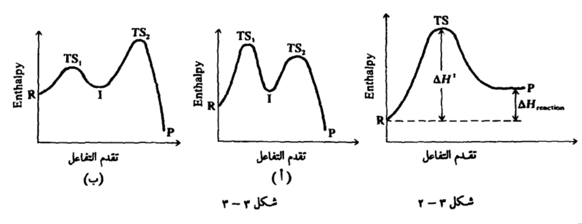
ولكل خطوة حالتها الانتقالية في التفاعلات متعددة الخطوات ، وتكون الخطوة التي لحالتها الانتقالية أعلى إنثالبي ، هي أقلها سرعة ، وهي التي تحدد المعدل الكلي للتفاعل .

ويسمى عدد الأصناف المتصادمة في الخطوة المحددة للتفاعل « الجزيئية » 'molecularity' . وعندما يشمل التفاعل كسر صنف واحد فقط ، فإنه يسمى تفاعلا أحادي الجزيء 'unimolecular' . وعندما يصطدم صنفان ويتفاعلان ، يسمى التفاعل ثنائي الجزيء 'bimolecular' . ونادرا ما يتصادم ثلاثة أصناف معاً (ثلاثي الجزيء termolecular) في نفس اللحظة .

وتعطي معادلة معدل التفاعل كلا من الأصناف وعدد الجزيئات المتفاعلة التي تدخل في الخطوة البطيئة وفي أي خطوات سريعة سابقة .

مسألة ٣ – ١٧ ارسم منحنى الإنثالبي لتفاعل ماص للحرارة من خطوة واحدة . عين ΔH للتفاعل وكذلك $\Delta H^{\ddagger}$.

● انظر شكل ٣ – ٢



شكل ٣ – ٢ شكل ٣ – ٣

مسألة ٣ – ١٨ ارسم منحنى الإنثالبي لتفاعل طارد للحرارة من خطوتين ، تكون فيه (أ) الخطوة الأولى بطيئة ، (ب) الخطوة الثانية بطيئة .

● أنظر شكل ٣ – ٣ حيث R = المواد المتفاعلة ، I = المواد الوسيطة ، P = النواتج ، TS_1 = الحالة الانتقالية للخطوة الأولى TS_2 = الحالة الانتقالية للخطوة الثانية . ونظراً لكون التفاعلات طاردة لحرارة ، فإن $H_P < H_R$.

مسألة ٣ — ١٩ فى مسألة ٣ — ١٨ (ب) ، الخطوة الأولى ليست سريعة فقط ، ولكنها انعكاسية كذلك . فسر ذلك .

* $\Delta H^{\ddagger}$ اللازمة لتحويل المواد الوسيطة I إلى المواد المتفاعلة R أقل منها لتحول I إلى النواتج R ، ولهذا فان أغلب المواد الوسيطة I تكون المواد المتفاعلة R مرة أخرى وبذلك تكون الخطوة الأولى سريعة وانعكاسية . وهناك قليل من المواد الوسيطة I التى يكون لها ما يكفى من الانثالبى لعبور الحالة الانتقالية ذات الأنثالبى المرتفع TS_2 ، وتكوين النواتج . ولا يمكن للنواتج P أن تعود إلى تكوين المواد الوسيطة I ، لأن $\Delta H^{\ddagger}$ اللازمة لذلك بالغة الارتفاع ، ولهذا تتجمع النواتج ، ولا يكون للخطوة الثانية ، فى أحسن الأحوال ، أية أهمية انعكاسية .

مسألة ٣ — ٢٠ تساعد الحوافز عادة على زيادة سرعة التفاعل بخفض $\Delta H^{\ddagger}$. فسر كيف يحدث ذلك على ضوء إنثالبى كل من الحالة الأساسية والحالة الانتقالية (H_{TS} ، H_R) .

* يمكن أن تنخفض $\Delta H^{\ddagger}$ بواسطة (أ) انخفاض H_{TS} ، (ب) بارتفاع H_R أو (جـ) بكليهما .

مسألة ٣ — ٢١ للتفاعل $A+B \rightarrow C+D$ (أ) معدل $= k\,[A]\,[B]$ ، أو (ب) معدل $k\,[A]$. اقترح ميكانيكية محتملة تتمشى مع مصطلحات هذه المعادلات .

(أ) يجب أن تصطدم الجزيئات A ، B فى خطوة ثنائية الجزئ محددة للمعدل . وبما أن المعادلة الكيميائية المتزنة تستدعى أن يتفاعل جزىء واحد من A مع جزىء واحد من B ، فان التفاعل يجب أن يكون له خطوة (مباشرة) واحدة .

(ب) الخطوة المحددة للمعدل أحادية الجزىء ، وتشتمل على جزىء واحد من A فقط ، ولا يمكن أن تكون هناك خطوات سريعة سابقة . وتتفاعل جزيئات B فى الخطوة الثانية ، وهى خطوة سريعة . وأحد الميكانيكيات الممكنة ثنائية الخطوة هى :

خطوة ١ : $A \rightarrow C + I$ ($I =$ وسيط)

خطوة ٢ : $B + I \rightarrow D$

وعند إضافة الخطوتين معاً تنتج المعادلة الكيميائية المتزنة $A + B \rightarrow C + D$

مسألة ٣ — ٢٢ بالنسبة للتفاعل $2A + 2B \rightarrow C + D$ ، ويكون المعدل $= k\,[A]^2\,[B]$ اقترح ميكانيكية مستخدماً خطوات أحادية أو ثنائية الجزئ فقط .

يحتاج الأمر إلى جزئ واحد من B وجزيئين من A لتكون صنف الخطوة البطيئة ولا تتصادم الجزيئات الثلاثة فى نفس اللحظة ، وذلك لأننا نتغاضى عن الخطوات ثلاثية الجزئ النادرة . ولابد وأن يكون هناك عدد من الخطوات السريعة السابقة ، التى تعطى مادة وسيطة واحدة ، على الأقل ، تحتاج إليها الخطوة البطيئة . أما بالنسبة لجزئ B الثانى الذى يظهر فى معادلة التفاعل ، فيجب أن يستهلك فى خطوة سريعة تلى الخطوة البطيئة .

ميكانيكية ١

$A + B \xrightarrow{fast} AB$ (وسيط)

$AB + A \xrightarrow{slow} ABA$ (وسيط)

$ABA + B \xrightarrow{fast} C + D$

ميكانيكية ٢

$A + A \xrightarrow{fast} A_2$ (وسيط)

$A_2 + B \xrightarrow{slow} A_2B$ (وسيط)

$A_2B + B \xrightarrow{fast} C + D$

مسألة ٣ — ٢٣ بالنسبة للتفاعل $A+2B \rightarrow C+D$ ، يكون المعدل $= k\,[A]\,[B]^2$ اقترح ميكانيكية تكون فيها الخطوة المحددة للمعدل أحادية الجزئ .

• تحتاج الخطوة البطيئة إلى وسيط يتكون من جزئ واحد من A وجزيئين من B . وبما أن تعبير المعدل يشتمل على نفس أنواع وأعداد الجزيئات التى تحتويها المعادلة الكيميائية فإنه لن تكون هناك خطوات سريعة لتتبع الخطوة البطيئة .

ميكانيكية ١	ميكانيكية ٢
$A + B \xrightarrow{fast} AB$	$B + B \xrightarrow{fast} B_2$
$AB + B \xrightarrow{fast} AB_2$	$B_2 + A \xrightarrow{fast} B_2A$
$AB_2 \xrightarrow{slow} C + D$	$B_2A \xrightarrow{slow} C + D$

لاحظ أنه غالباً ما لا يكون تعبير المعدل كافياً لتقديم ميكانيكية لا يرق إليها الشك ، وكثيراً ما يحتاج الأمر إلى مزيد من المعلومات التجريبية .

٣ – ١٠ الأحماض والقواعد ACIDS AND BASES

تعريف برونستد BRONSTED DEFINITION

يعطى الحمض بروتونا ، وتستقبل القاعدة بروتوناً . وتقاس قوة الأحماض والقواعد بمدى قدرتها على فقد أو اكتساب البروتونات على الترتيب . وتتحول الأحماض فى هذه التفاعلات إلى قواعدها القرينة 'conjugate bases' كما تتحول القواعد إلى أحماضها القرينة . وتسرى تفاعلات الأحماض والقواعد فى اتجاه تكوين أحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة .

مسألة ٣ – ٢٤ وضح الأحماض والقواعد القرينة فى تفاعل الماء مع الغازات التالية (أ) HCl (ب) NH_3 .

• (أ) الماء قاعدة من قواعد برونستد ، وهو يستقبل بروتوناً من HCl ، وهو الآخر حمض من أحماض برونستد – ويتحول كلاهما إلى الحمض القرين H_3O^+ وإلى القاعدة القرينة Cl^- على الترتيب .

$$\underset{\substack{Acid_1\\(stronger)}}{HCl} + \underset{\substack{Base_2\\(stronger)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{Acid_2\\(weaker)}}{H_3O^+} + \underset{\substack{Base_1\\(weaker)}}{Cl^-}$$

ولأزواج الأحماض والقواعد القرينة نفس التعريف ، وهى تتصل معاً بنفس الأقواس فى المعادلة السابقة . ويسرى هذا التفاعل إلى نهايته تقريباً لأن HCl مانح جيد للبروتون وبذلك فهو حمض قوى .

(ب) الماء متردد الخواص ، ويمكن أن يسلك مسلك الحمض ويمنح بروتونا إلى النشادر ، ويتحول هو إلى قاعدته القرينة OH^- فى حين تتحول النشادر إلى حمضها القرين NH_4^+

$$\underset{Acid_1}{H{:}OH} + \underset{Base_2}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{Acid_2}{NH_4^+} + \underset{Base_1}{:OH^-}$$

والنشادر مستقبل ضعيف للبروتونات (قاعدة ضعيفة) ، وترسم الأسهم بطريقة تدل على أن الاتزان يقع أساساً ناحية اليسار .

وتعتمد قاعدية صنف ما على نشاط زوج الالكترونات غير المرتبطة ومدى استقباله للبروتون وكلما كانت الكثافة الألكترونية الناتجة عن وجود زوج الألكترونات غير المرتبط ، أكثر امتدادا (منتشرة أو غير محددة المكان) ، قلت قاعدية الصنف . ويمكن للشحنة أو الكثافة الألكترونية أن تصبح غير محددة المكان بواسطة ارتباط π الممتد extended π bonding (الرنين) فأيون النترات مثلا NO_3^- يعتبر قاعدة أضعف من NO_2^- لأن الشحنة السالبة لأيون النترات تصبح غير محددة المكان بانتشارها على ثلاث ذرات من الأكسجين ، بدلا من ذرتين (انظر مسألة ٢ – ٢٢) . ويمكن للشحنة أن تنتشر كذلك بواسطة التأثير الإزاحى inductive effect حيث تقوم ذرة سالبة الكهربية بنقل قدرتها على سحب الألكترونات خلال سلسلة من روابط سيجما . ويقل هذا التأثير كلما زاد طول السلسلة .

مسألة ٣ ــ ٢٥ قارن وعلل حمضية ذرات الهيدروجين التي تحتها خط في :

(أ) $R—O—\underline{H}$ and $R—C(=O)—O—\underline{H}$

(ب) $\underline{H}—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ (I) ، $\underline{H}—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$ (II) ، $\underline{H}—CH_2—C(=O)—CH_3$ (III)

قارن ثبات القواعد القرينة في كل حالة

• (أ) في المعادلة

$$R—C(=O)O^- \longleftrightarrow R—C(O^-)=O \quad \text{or} \quad \left[R—C(\overset{..}{=}O)_2 \right]^-$$

تساهم كل من ذرة الكربون وذرة الأكسجين في رابطة π الممتدة ، وبذلك تتوزع الشحنة السالبة على كل من ذرتي الأكسجين . أما في RO^- فإن الشحنة السالبة تبقى محددة على ذرة الأكسجين ، وعلى ذلك تكون $RCOO^-$ قاعدة أضعف من RO^- ، في حين يكون RCOOH حمض أقوى من ROH .

(ب) ثبات الكربانيونات والحمضية النسبية لهذه المركبات هي :

$$(III) > (I) > (II)$$

ويحتوى كل من (I) ، (III) على رابطة ثنائية لا توجد في (II) ، وهي تسمح بعدم تحديد مكان الشحنة عن طريق ارتباط π الممتد . ويصبح عدم تحديد مكان الشحنة أكثر تأثيراً في (III) لأن الشحنة تنتقل إلى ذرة الأكسجين السالبة .

$$\text{(I)}\quad B\colon + H—CH_2—C(CH_3)=CH_2 \rightleftharpoons B{:}H^+ + \left[\colon\bar{C}H_2—C(CH_3)=CH_2 \longleftrightarrow H_2C=C(CH_3)—CH_2\colon^- \right]$$

$$\text{(II)}\quad B\colon + H—CH_2—CH(CH_3)—CH_3 \rightleftharpoons B{:}H^+ + \colon\bar{C}H_2—CH(CH_3)CH_3 \quad (\text{– localized on one C})$$

$$\text{(III)}\quad B\colon + H—CH_2—C(=\ddot{O})—CH_3 \rightleftharpoons B{:}H^+ + \left[\colon\bar{C}H_2—C(=\ddot{O})—CH_3 \longleftrightarrow H_2C=C(\ddot{O}\colon^-)—CH_3 \right]$$

مسألة ٣ ــ ٢٦ فسر على ضوء عدم تحديد مكان الشحنة ، السبب في أن $HCCl_3$ أكثر حمضية من HCF_3 .

يعتبر Cl_3C^- أقل قاعدية من F_3C^- . وتستطيع ذرة الفلور أن تنشر الشحنة بواسطة التأثير الإزاحي فقط (انظر شكل (٣ ــ ٤ أ)) ــ أما ذرة الكلور ، فهي بالإضافة إلى التأثير الإزاحي ، تستطيع أن تستخدم الأوربتال $3d$ الخالي بها لنشر الشحنة بواسطة ارتباط p- $d\pi$ انظر شكل ٣ ــ ٤ (ب) ــ الفلور عنصر بالدورة الثانية في الجدول الدوري وليس له أوربتالات $2d$

$$\left[Cl\text{-----}C(\text{---}Cl)(\text{---}Cl) \right]^- \qquad \left[X\longleftarrow C\colon (\leftarrow X)(\leftarrow X) \right]^- \quad X = Cl, F$$

(ب) (أ)

شكل ٣ ــ ٤

ويمكن التعبير عن القوة الكية النسبية للأحماض والقواعد إما بثوابت تأينها K_a ، K_b ، وإما بواسطة قيم pK_a ، pK_b والتي يعبر عنها كما يلي :

$$pK_a = -\log K_a \quad ، \quad pK_b = -\log K_b$$

وكلما زادت قوة الحمض أو القاعدة كبرت قيمة ثابت التأين ، وقلت قيمة pK وتقدر قوة القواعد من قوة أحماضها القرينة ، كما تقدر قوة الأحماض من قوة قواعدها القرينة . ويعطى أقوى الأحماض أضعف القواعد القرينة كما تعطى أقوى القواعد ، أضعف الأحماض القرينة . ويمكن استنتاج ذلك من العلاقات

$$K_w = (K_a)(K_b) = 10^{-14} \qquad pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

حيث K_ω = الحاصل الأيونى للماء = $[H_3O^+]\,[OH^-]$

أحماض وقواعد لويس : LEWIS ACIDS AND BASES

يشترك حمض لويس (الكتروفيل) فى زوج من الألكترونات مقدم من قاعدة لويس (نيوكليوفيل) لتكوين رابطة تساهمية . ويعتبر مفهوم لويس ذا أهمية خاصة فى تفسير حمضية الأحماض اللابروتية aprotic (التى لا تحوى بروتون) مثل BF_3 .

$$H_3N{:} + BF_3 \longrightarrow H_3\overset{+}{N}{:}\overset{-}{B}F_3$$

قاعدة لويس   حمض لويس

والأنواع الثلاثة من النيوكليوفيلات تم ذكرها فى قسم ٣ — ٤ .

مسألة ٣ — ٢٧ فسر ما لوحظ من أن كلا من H_2SO_4 التى ، $HClO_4$ التى لا يوصل التيار الكهربائى ، ولكن خليطاً من الاثنين له القدرة على ذلك .

• كل من الحمضين النقيين غير متأين ، وفى الخليط ، يعطى الحمض الأقوى وهو حمض فوق الكلوريك ، بروتونا إلى حمض الكبريتيك الذى يسلك كقاعدة لوجود أزواج من الألكترونات غير المرتبطة على ذرات الأكسجين .

$$\underset{Acid_1}{H{:}\ddot{O}{:}ClO_3} + \underset{Base_2}{H{:}\ddot{O}{:}SO_3H} \rightleftarrows \underset{Acid_2}{H{:}\overset{H^+}{\ddot{O}}{:}SO_3H} + \underset{Base_1}{{:}\ddot{O}{:}ClO_3^-}$$

مسألة ٣ — ٢٨ إذا أعطيت تفاعلات أحماض وقواعد لويس التالية :

قاعدة لويس	+	حمض لويس	⟶	ناتج
$4H_3N{:}$	+	Cu^{2+}	⟶	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$2{:}\ddot{F}{:}^-$	+	SiF_4	⟶	SiF_6^{2-}
$H{:}\ddot{O}{:}^-$	+	${:}O{=}C{=}O{:}$	⟶	$^-{:}\ddot{O}{-}C{=}\ddot{O}{:}$ (with OH on C)
$H_2C{=}CH_2$	+	H^+ (from a Brönsted acid)	⟶	$H_2\overset{+}{C}{-}CH_2$ (H on CH₂)
$H_2C{=}\ddot{O}{:}$	+	BF_3	⟶	$H_2C{=}\overset{+}{O}{:}\overset{-}{B}F_3$

(أ) صنف القواعد كما يلى : (١) أنيونات ، (٢) جزيئات بها أزواج من الألكترونات غير المرتبطة ، (٣) طرف سالب من قطب ثنائى لرابطة π ، (٤) الكترونات π المتوافرة .

(ب) صنف الأحماض كما يلى : (١) كاتيونات ، (٢) أصناف بها ذرات تنقصها الألكترونات (٣) أصناف تشتمل على ذرات لها القدرة على توسيع ثمانيتها ، (٤) طرف موجب لرابطة π ثنائية القطب .

• (أ) (1) OH^-, F^- (2) $:NH_3, H_2C{=}\ddot{O}$ (3) $H_2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{\ddot{O}}:$ (4) $H_2C{=}CH_2$

(ب) (1) Cu^{2+}, H^+ (2) BF_3 (3) SiF_4 (4) $:\overset{\delta-}{\ddot{O}}{=}\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{\ddot{O}}:$

مسألة ٣ — ٢٩ يعتبر مثيل مركبتان CH_3SH حمضاً أقوى من الميثانول CH_3OH ، فسر ذلك بمقارنة انتشار الشحنة فى قواعدها القرينة .

• بما أن CH_3SH هو الحمض الأقوى ، فإن قاعدته القرينة CH_3S^- تكون أضعف من CH_3O^- وهى القاعدة القرينة للكحول CH_3OH . ويقع كل من الأكسجين والكبريت فى المجموعة السادسة من الجدول الدورى ، وبما أن ذرة الكبريت أكبر حجماً ، فان الشحنة السالبة فى CH_3S^- تنتشر فوق مساحة أكبر ، وبذلك تصبح CH_3S^- هى القاعدة الأضعف . وينطبق نفس هذا التفسير عادة على القواعد التى من نوع $H_mX:^-$ أو $H_nY:$ ، والتى تقع فيها الذرة المركزية فى المجموعة نفسها من الجدول الدورى .

مسألة ٣ — ٣٠ H_3C^- قاعدة أقوى بكثير من $:\ddot{F}:^-$. فسر ذلك .

• الكثافة الألكترونية لأيون الفلور $:\ddot{F}:^-$ تنتشر على سطحه بالكامل . أما الكثافة الألكترونية فى $H_3C:^-$ فهى تنتشر فوق ربع مساحة سطحه فقط ، بينما تشغل ذرات الهيدروجين الثلاث ، الثلاثة أرباع الباقية من سطحه . وبما أن الكثافة الألكترونية لأيون الفلور أكثر انتشاراً فهو بذلك القاعدة الأضعف .

مسـائل اضـافية

مسألة ٣ — ٣١ صف أوربتالات المهجين لذرات الكربون التى تحتها خط فى كل من الأصناف التالية ، ثم بين زوايا الروابط على وجه التقريب . افترض أن روابط سيجما وأزواج الألكترونات غير المرتبطة تحتاج إلى أوربتالات مهجنة ، وأن روابط π والألكترونات المفردة تحتاج إلى أوربتالات p .

(أ) $H_2\underline{C}$ (↿⇂) كربين مفرد (جـ) $H_2C{=}\overset{+}{\underline{C}}{-}H$

(ب) $H_2\underline{C}$ (↿↿) كربين ثلاثى (د) $H_2C{=}\overset{..}{\underline{C}}{-}H$

(أ) ثلاثة أوربتالات sp^2 مهجنة لرابطتين من روابط سيجما وزوج من الألكترونات غير المرتبطة وهناك أوربتال p خال متعامد على مستوى روابط سيجما . وزوايا الروابط °١٢٠ .

(ب) إثنين من أوربتالات sp المهجنة لرابطتى سيجما . كل من أوربتالى p الباقيين به الكترون واحد . الزاوية °١٨٠ .

(جـ) اثنين من أوربتالات sp المهجنة ، واحد منها لكل رابطة سيجما . وهناك احتياج إلى أوربتال p واحد لرابطة π ويبقى أوربتال p الثانى خالياً . الزاوية °١٨٠ .

(د) ثلاثة أوربتالات sp^2 مهجنة ، واحد لكل رابطة سيجما ، وواحد لزوج الألكترونات غير المرتبطة ، ويستخدم أوربتال p الباقى لتكوين رابطة π . الزاوية °١٢٠ .

مسألة ٣ – ٣٢ اكتب الصيغ اللازمة للمواد الكربونية الوسيطة التى يرمز لها بالعلامة (؟) ، ثم عين نوع كل منها .

(أ) $H_3C—\ddot{N}=\ddot{N}—CH_3 \longrightarrow ? + :N\equiv N:$

(ب) $(CH_3)_2Hg \longrightarrow ? + \cdot Hg\cdot$

(جـ) $H_2\bar{C}—\overset{+}{N}\equiv N: \longrightarrow ? + N_2$

(د) $(CH_3)_3C\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow ? + H_2\ddot{O}:$

(هـ) $H—C\equiv C—H + Na\cdot \longrightarrow ? + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$

(و) $H_2C=CH_2 + D—Br \longrightarrow ? + Br^-$

(ز) $H_2CI_2 + Zn: \longrightarrow ? + Zn^{2+} + 2I^-$

(ح) $(CH_3)_3C—Cl + AlCl_3 \longrightarrow ? + AlCl_4^-$

• (أ) ، (ب) : $H_3C\dot{}$ وهو شق . (جـ) ، (ز) : $H_2C::$ كربين . (د) ، (ح) : $(CH_3)_3C^+$ ، كربوكاتيون (أيون كربونيوم) . (هـ) : $H—C\equiv C^-$ ، كربانيون . (و) : $H_2C^+—CH_2—D$ ، كربوكاتيون .

مسألة ٣ – ٣٣ صنف التفاعلات الآتية تبعاً لنوعها .

(أ) $H_2C(OH)—CH_2—Br + OH^- \longrightarrow H_2C—CH_2 (\text{O bridge}) + H_2O + Br^-$

(ب) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{Cu,\ heat} (CH_3)_2C=O + H_2$

(جـ) $H_2C—CH_2 (\text{ring with } CH_2) \xrightarrow{heat} H_2C=CHCH_3$

(د) $H_3C—CH_2Br + :H^- \longrightarrow H_3C—CH_3 + :Br^-$

(هـ) $H_2C=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} H_3C—CH_3$

(و) $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$

(ز) $HCOOH \xrightarrow{heat} H_2O + CO$

(ح) $CH_2=C=O + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$

(ط) $H_2C=O + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$

(ك) $H_2C=O + HCN \longrightarrow H_2C(OH)CN$

• (أ) إزالة واستبدال داخل جزيئى ، تتكون رابطة $C—O$ محل رابطة $C—Br$. (ب) إزالة وريدوكس ؛ تأكسد الكحول إلى كيتون . (جـ) تعدل . (د) استبدال وريدوكس ، يختزل H_3CCH_2Br . (هـ) إضافة وريدوكس ؛ يختزل $H_2C=CH_2$. (و) استبدال ، (ز) إزالة . (ح) إضافة (ط) ريدوكس . (ك) إضافة .

مسألة ٣ – ٣٤ أى من الأصناف التالية يسلك مثل (١) نيوكليوفيل ، (٢) الكتروفيل ، (٣) كلاهما أو (٤) لا هذا ولا ذاك ؟

(أ)	$:\ddot{Cl}:$	(د)	$AlBr_3$	(ز)	Br^+	(ك)	NO_2^+	(ن)	H_2
(ب)	$H_2\ddot{O}:$	(هـ)	$CH_3\ddot{O}H$	(ح)	Cr^{3+}	(ل)	$H_2C=\ddot{O}$	(ع)	CH_4
(جـ)	H^+	(و)	$BeCl_2$	(ط)	$SnCl_4$	(م)	$CH_3C\equiv\ddot{N}$	(س)	$H_2C=CHCH_3$

• (١) : نيوكليوفيل : (أ) ، (ب) ، (هـ) ، (س) . (٢) الكتروفيل : (جـ) ، (د) ، (و) ، (ز) ، (ح) ، (ط) ، (ك) . (٣) كلاهما : (ل) ، (م) (لأن الكربون الكتروفيل ، والأكسجين ، والنتروجين ، نيوكليوفيلية) .
(٤) لا هذا ولا ذاك : (ن) ، (ع) .

مسألة ٣ – ٣٥ أعد صياغة ما يلى على هيئة تفاعل ذى خطوتين ، ثم عين النيوكليوفيلات والالكتروفيلات

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow H_2C(Br){-}CH_2(Br)$$

خطوة ١ $\quad H_2C{=}CH_2 + Br{-}Br \longrightarrow H_2C(Br){-}\overset{+}{C}H_2 + Br^-$

Nucleophile$_1$ Electrophile$_2$ Electrophile$_1$ Nucleophile$_2$

خطوة ٢ $\quad H_2C(Br){-}\overset{+}{C}H_2 + Br^- \longrightarrow H_2C(Br){-}CH_2(Br)$

مسألة ٣ – ٣٦ هل يسرى التفاعل التالى عند ٦٠٠ K إذا كانت ΔS = ٤٠,٢ $Jk^{-1}mol^{-1}$ و ΔH = + ٤٩,٠ $kJmol^{-1}$؟ لماذا كانت ΔS موجبة ؟

(رباعي فلورو حلقي بيوتين: F₂C–CF₂ حلقة مع C=C تحمل F، F) $\longrightarrow$ $F_2C{=}CF{-}CF{=}CF_2$

كلا . بالاستبدال فى $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ينتج

ΔG = ٤٩,٠ × ١٠^٣ – ٦٠٠ × ٤٠,٢ = ٢٤٨٨٠ $Jmol^{-1}$
= ٢٤٨٨ $kJmol^{-1}$

وتكون ΔS موجبة لأن الحلقة الجامدة تنفتح لتعطى سلسلة أكثر حرية فى حركتها .

مسألة ٣ – ٣٧ تحدث إضافة ثلاثة جزيئات من الهيدروجين إلى البنزين .

$$3H_2 + C_6H_6 \underset{300\,^\circ C}{\overset{Pd(rt)}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}$$

عند درجة حرارة الغرفة (rt) ، ويسرى تفاعل الإزالة العكسى عند ٣٠٠°م . وبالنسبة لتفاعل الاضافة تكون كل من ΔH ، ΔS سالبة . اشرح باستخدام دوال الديناميكا الحرارية :

(أ) السبب فى أن ΔS سالبة ، (ب) السبب فى أن الإضافة لا تحدث عند درجة حرارة الغرفة دون حافز .

• (أ) تتسبب ΔH السالبة فى جعل ΔG سالبة ، لكن ΔS السالبة تتسبب فى جعل ΔG موجبة . وعند درجة حرارة الغرفة فإن ΔH تزيد على $T\Delta S$ ، وبذلك تصبح ΔG سالبة .

أما عند درجة الحرارة العالية (٣٠٠°م) فتزيد $T\Delta S$ على ΔH وتصبح ΔG موجبة وتكون ΔS سالبة القيمة لأن أربعة جزيئات أصبحت جزيئاً واحد ، وبذلك تقل عشوائية النظام .

(ب) تتميز الإضافة بقيمة عالية جداً من $\Delta H^{\ddagger}$ ويكون معدل التفاعل دون حافز غاية فى البطء .

مسألة ٣ – ٣٨ لا يحدث التفاعل $CH_4 + I_2 \rightarrow CH_3I + HI$ كما هو مكتوب ، وذلك لأن الاتزان يميل نحو اليسار . فسر ذلك بمدلول طاقة تفكك الروابط وهى ٤٣٥ ، ١٥١ ، ٢٢٢ ، ٢٩٧ $kJmol^{-1}$ لكل من الروابط C—H ، I—I ، C—I ، HI على الترتيب .

•

• طاقات تفكك الروابط (الماصة للحرارة) هى + ٤٣٥ (C—H) ، + ١٥١ (I—I) ومجموعها + ٥٨٦ $kJmol^{-1}$. وطاقات تكون الروابط (طاردة للحرارة) هى – ٢٢٢ (C—I) – ٢٩٧ (H—I) ومجموعها – ٥١٩ $kJmol^{-1}$ وصافى ΔH هو

$$٥٨٦ - ٥١٩ = ٦٧ \; kJmol^{-1}$$

والتفاعل ماص للحرارة . ولكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تركيب مماثل . ولذلك فإن المصطلح ΔS يكون عديم الأهمية . ولا يحدث التفاعل لأن ΔH ، ΔG موجبتان .

مسألة ٣ – ٣٩ فيما يلى طاقة التفكك لأربع روابط C—H فى الميثان ، استخدم هذه البيانات فى حساب متوسط طاقة الرابطة C—H.

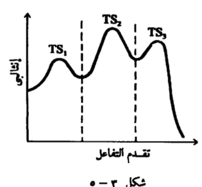
$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 \; H^{\cdot}$	طاقة تفكك الرابطة ٤٣٥ $kJmol^{-1}$
$\dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}H_2 \; H^{\cdot}$	طاقة تفكك الرابطة ٤٤٤ $kJmol^{-1}$
$\dot{C}H_2 \longrightarrow \cdot\dot{C}H\cdot \; H^{\cdot}$	طاقة تفكك الرابطة ٤٤٤ $kJmol^{-1}$
$\cdot\dot{C}H\cdot \longrightarrow \cdot\dot{C}\cdot \; H^{\cdot}$	طاقة تفكك الرابطة ٣٣٩ $kJmol^{-1}$

$$\text{متوسط طاقة الرابطة} = \frac{٤٣٥ + ٤٤٤ + ٤٤٤ + ٣٣٩}{٤} = ٤١٥{,}٥ \; kJmol^{-1}$$

مسألة ٣ – ٤٠ تأمل فى الخطوات المتتابعة التالية :

$$(1)\; A \longrightarrow B \qquad (2)\; B + C \xrightarrow{slow} D + E \qquad (3)\; E + A \longrightarrow 2F$$

(أ) أى صنف منها يمكن وصفه كما يلى (i) مادة متفاعلة ، (ii) ناتج ، (iii) مادة وسيطة ، (ب) اكتب المعادلة الكيميائية النهائية (ج) وضح جزيئية كل خطوة . (د) إذا كانت الخطوة الثانية هى المحددة لمعدل التفاعل ، اكتب تعبيرا لهذا المعدل . (هـ) ارسم منحنى مقبول لإنثالبى التفاعل .



شكل ٣ – ٥

(أ) (i) C ، A ، (ii) D،F ، (iii) B، E

(ب) $2A + C \rightarrow D + 2F$ (أضف خطوات ١ ، ٢ ، ٣) .

(جـ) (١) أحادية الجزئ ، (٢) ثنائية الجزئ (٣) ثنائية الجزئ .

(د) المعدل = $k[C]\,[A]$ ، لأن A مطلوبة لتكوين الوسيط B .

(هـ) انظر شكل ٣ – ٥ .

مسألة ٣ – ٤١ فى المسألة ٣ – ٤٠ ، الخطوة $2E \rightarrow G$ تمثل خطوة صغرى ، فما هى G ؟

• ناتج ثانوى .

مسألة ٣ – ٤٢ يعبر عن معدل التفاعل

$$(CH_3)_3C{-}Br + CH_3COO^- + Ag^+ \longrightarrow CH_3COOC(CH_3)_3 + AgBr$$

بالتعبير التالى : المعدل : $k\,[(CH_3)_3C{-}Br]\,[Ag^+]$

اقترح ميكانيكية مقبولة من خطوتين مع بيان الالكتروفيلات والنيوكليوفيلات المتفاعلة .

• تشمل الخطوة المحددة للمعدل كل من $(CH_3)_3C{-}Br$ ، Ag^+ ، فقط . ويجب أن يشترك أيون الأسيتات CH_3COO^- فى خطوة سريعة تالية .

خطوة ١
$$(CH_3)_3\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{\ddot{Br}}{:} + Ag^+ \xrightarrow{slow} (CH_3)_3C^+ + AgBr$$
موقع نيوكليوفيلى   الكتروفيل

خطوة ٢
$$CH_3COO^- + \overset{+}{C}(CH_3)_3 \xrightarrow{fast} CH_3COOC(CH_3)_3$$
نيوكليوفيل   الكتروفيل

مسألة ٣ – ٤٣ بين الحمض القرين لكل من (أ) H_2O (ب) Cl^- (جـ) CH_3NH_2 (د) CH_3O^- (هـ) HNO_3 (و) CH_3OH (ز) $:H^-$ (ح) $:CH_3^-$ (ط) $H_2C=CH_2$.

• (أ) H_3O^+ ، (ب) HCl ، (جـ) $CH_3NH_3^+$ ، (د) CH_3OH ، (هـ) $H_2NO_3^+$ ، (و) $CH_3OH_2^+$ (ز) H_2 ، (ح) CH_4 ، (ط) $H_3CCH_2^+$.

مسألة ٣ – ٤٤ ما هى القواعد القرينة ، إن وجدت ، للمواد المذكورة فى مسألة ٣ – ٤٣ ؟

• (أ) OH^- ، (ب) لا يوجد ، (جـ) $CH_3\ddot{N}H^-$ ، (د) $:CH_2O^{2-}$ ، (هـ) NO_3^- ، (و) CH_3O^- ، (ز) لا يوجد ، (ح) $H_2\ddot{C}{:}^{2-}$ ، (ط) $H_2C{=}\ddot{C}H^-$. والقواعد فى كل من (د) ، (ح) صعبة التكوين جداً ، ومن وجهة النظر العملية كل من CH_3O^- ، $:CH_3^-$ ليس له قواعد قرينة .

مسألة ٣ – ٤٥ أى من المواد التالية متردد الخواص ؟ (أ) H_2O ، (ب) NH_3 ، (ج) NH_4^+ ، (د) Cl^- ، (هـ) HCO_3^- ، (و) HF .

• (أ) نعم ، وتعطى H_3O^+ ، OH^- (ب) نعم ، وهى تعطى NH_4^+ ، H_2N^-

(جـ) كلا ، ولا تستطيع استقبال H^+ (د) كلا ، ولا تستطيع منح H^+ .

(هـ) نعم ، وتعطى CO_3^{2-} ، H_2CO_3 ، $(CO_2 + H_2O)$ (و) نعم ، وتعطى H_2F^+ ، F^-

مسألة ٣ – ٤٦ علل السبب فى أن حمض الأسيتيك ، CH_3COOH ، حمض أقوى فى الماء عنه فى الميثانول CH_3OH .

• يقع الاتزان .

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

ناحية اليمين أكثر من الاتزان

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3OH_2^+$$

ويمكن أن ينتج هذا الفارق إذا كان CH_3OH قاعدة أضعف من H_2O ، قد لا تكون الحالة كذلك . وينشأ هذا الفارق الواضح من تذوب الأيونات ، فالماء يذوب الأيونات أفضل مما يفعل الميثانول ، ولهذا فان الاتزان يتحرك ناحية اليمين لتكوين الأيونات التى تتذوب بواسطة الماء .

مسألة ٣ – ٤٧ ما هى أقوى القواعد فى كل من الأزواج التالية ؟ فسر ذلك (أ) NH_3 ، PH_3 ؛ (ب) Cl^- ، Br^- ؛ (جـ) OH^- ، NH_2^- ؛ (د) F^- ، HS^- .

• (أ) NH_3 ؛ النتروجين أصغر حجما من الفوسفور ، ولهذا فإن انتشار الكثافة الألكترونية عليه أقل .

(ب) Cl^- لنفس السبب المذكور فى (أ) . (جـ) NH_2^- ، فالكثافة الألكترونية تنتشر فوق نصف السطح ، فى حين أنها فى OH^- تنتشر فوق ثلاثة أرباع السطح . (د) لا يمكن مقارنتها لأن S ، F تقعان فى مجموعات ودورات مختلفة من الجدول الدورى .

الفصل الرابع

الالكانــــات

Alkanes

٤ — ١ التعــريف

الألكانات عبارة عن هيدروكربونات منبسطة السلسلة (لا حلقية) تكون فيما بينها المتسلسلة المتقارنة 'homologous series' ذات الصيغة العامة $C_n H_{2n} + 2$ حيث n عدد صحيح . ولا يوجد بهذه المركبات سوى روابط أحادية فقط ، ولهذا توصف بأنها مشبعة .

مسألة ٤ — ١ (أ) استخدم الأرقام 1, 2, 3 لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين المتكافئة فى البروبان $CH_3CH_2CH_3$.
(ب) استبدل ذرة واحدة من كل نوع من الهيدروجين بمجموعة CH_3. (جـ) ما عدد الإيسومرات التى توجد للبيوتان C_4H_{10} ؟

• (أ)

$$CH_3^1CH_2^2CH_3^1 = \begin{array}{c} H^1\;\; H^2\;\; H^1 \\ H^1C{-}C{-}C\,H^1 \\ H^1\;\; H^2\;\; H^1 \end{array}$$

(ب)

$$CH_3^1CH_2^2CH_3^1 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^1} CH_3CH_2CH_2\boxed{CH_3}$$

$$CH_3^1CH_2^2CH_3^1 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^2} CH_3\underset{}{\overset{\boxed{CH_3}}{C}}HCH_3$$

ء — بيوتان وأيسوبيوتان .

مسألة ٤ — ٢ (أ) استخدام الأرقام ...1, 2, 3, 4 لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين المتكافئة فى (١) ء — بيوتان ، (٢) أيسوبيوتان (ب) استبدل ذرة واحدة من كل نوع من الهيدروجين فى مركبى البيوتان بمجموعة CH_3 ، (جـ) أذكر عدد أيسومرات البنتان C_5H_{12} .

(أ)

$$(1)\;\; CH_3^1CH_2^2CH_2^2CH_3^1 \;\text{ or }\; \begin{array}{c} H^1\;\; H^2\;\; H^2\;\; H^1 \\ H^1C{-}C{-}C{-}CH^1 \\ H^1\;\; H^2\;\; H^2\;\; H^1 \end{array} \quad (2)\;\; \overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}H\overset{3}{C}H_3 \text{ (with } \overset{3}{C}H_3 \text{ branch)} \;\text{ or }\; \overset{4}{C}H(\overset{3}{C}H_3)_3 \;\text{ or }\; \begin{array}{c} CH_3^3 \\ H^3\;\;|\;\;H^3 \\ H^3C{-}C{-}CH^3 \\ H^3\;\; H^4\;\; H^3 \end{array}$$

(ب)

$$CH_3^1CH_2^2CH_2^2CH_3^1 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^1} CH_3CH_2CH_2CH_2\boxed{CH_3}$$

n-Pentane

$$CH_3^1CH_2^2CH_2^2CH_3^1 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^2} CH_3\overset{\boxed{CH_3}}{C}HCH_2CH_3$$

Isopentane

$$CH_3^3\overset{CH_3^3}{C}H^4CH_3^3 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^3} CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2\boxed{CH_3}$$

Isopentane

$$\overset{3}{C}H_3\underset{H^4}{\overset{\overset{3}{C}H_3}{C}}\overset{3}{C}H_3 \xrightarrow[+\boxed{CH_3}]{-H^4} CH_3\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}CH_3$$

Neopentane

(ج) ثلاثة : ع — بنتان ، إيسوبنتان ، ونيوبنتان (٢ ، ٢ — ثنائي ميثيل بروبان) .

تستطيع ذرات الكربون المرتبطة برابطة سيجما ، الدوران حول رابطة C—C ، ونتيجة لذلك ، تستطيع أى سلسلة من ذرات الكربون المرتبطة بروابط أحادية ، أن تتخذ أى شكل متعرج (شكل فراغي/conformation) . ويوضح شكل ٤ — ١ ، اثنين من تلك الترتيبات أو الأشكال التي تتخذها أربع ذرات كربون متتالية . وحيث أنه لا يمكن عزل هذه الأشكال الفراغية ، فهي ليست إيسومرات .

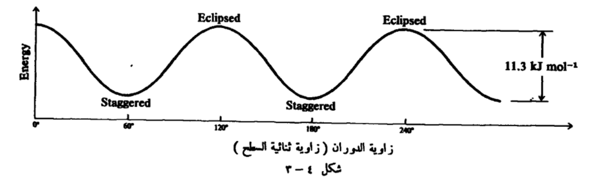
شكل ٤ — ١

ويسمى الشكلان الفراغيان المتطرفان للأيثان « المخسوف » 'eclipsed' (شكل ٤ — ٢ (أ)) والمترنح 'Staggered' (شكل ٤ — ٢ (ب)) .

(ب) المترنح (أ) المخسوف

شكل ٤ — ٢

ويقوم شكل ٤ — ٣ بتتبع طاقات الأشكال الفراغية عند دوران مجموعة CH_3 واحدة في الإيثان بمقدار ٣٦٠°



زاوية الدوران (زاوية ثنائية السطح)

شكل ٤ — ٣

مسألة ٤ — ٣ (أ) هل المترنح والمخسوف هما الشكلان الفراغيان الوحيدان الممكنان للإيثان ؟ (ب) وضح الشكل الفراغي المفضل لجزيئات الإيثان عند درجة حرارة الغرفة . (ج) ما هي التغيرات التي تحدث للأشكال الفراغية عند رفع درجة الحرارة ؟

(أ) كلا . هناك أعداد لا نهائية من الأشكال الفراغية لها طاقات بين تلك التي للمترنح والمخسوف . ولتبسيط الأمور ، فنحن نهتم فقط بالأشكال الفراغية عند الطاقات الدنيا والقصوى .

(ب) الشكل المترنح هو الشكل ذو الطاقة الدنيا (أقل طاقة) ، ولهذا فهو الشكل الفراغي المفضل .

(ج) الأشكال الفراغية المشابهة للمخسوف تصبح هي السائدة .

مسألة ٤ — ٤ كم عدد المركبات المختلفة التى تمثلها الصيغ التركيبية التالية ؟

(أ) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

(ب) $CH_2(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(جـ) $CH_3-C(CH_3)H-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

(د) $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_2(CH_3)$

(هـ) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(H)(CH_3)-CH_2-CH_3$

(و) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(H)(CH_3)-CH_2-CH_3$

• إثنان . (أ) ، (ب) ، (جـ) ، (هـ) ، (و) أشكال فراغية لنفس المركب . ويتضح ذلك عندما نكتب أطول سلسلة من ذرات الكربون ، وهى فى هذه الحالة ست ذرات ، بطريقة خطية . (د) يمثل مركباً مختلفاً .

مسألة ٤ — ٥ (أ) أى من المركبات التالية يمكن أن يوجد على أشكال فراغية مختلفة ؟ (١) فوق أكسيد الهيدروجين $HCOOH$ ؛ (٢) النشادر NH_3 ، (٣) الهيدروكسيلامين H_2NOH ؛ (٤) الكحول المثيل H_3COH .

(ب) ارسم صيغتين تركيبيتين لكل مركب فى (أ) تكون له أشكال فراغية .

(أ) يجب أن يحتوى المركب على تتابع من ثلاث روابط أحادية متتالية على الأقل حتى تكون له أشكال فراغية مختلفة ، (١) ، (٣) ، (٤) لها مثل هذا التتابع ، أما فى (٢)

$$H-N(H)-H$$

فإن الروابط الأحادية الثلاث غير متتابعة .

(ب) (١) $H-O-O-H$ ، $H-O-O-H$ ؛ (٣) H_2N-O-H ، H_2N-O-H ؛ (٤) H_3C-O-H ، H_3C-O-H

التركيب الموضح أولا فى كل حالة هو الشكل الفراغى المخسوف ، والثانى هو المترنح .

مسألة ٤ — ٦ اشرح حقيقة أن الأنتروبى المحسوب للإيثان أعلى كثيراً من القيمة المعينة عملياً .

• تفرض القيمة المحسوبة وجود دوران حر غير مقيد ، وهو فرض خاطىء ، ويعنى ذلك أن جميع الأشكال الفراغية محتملة الوجود بنفس الدرجة . وبما أن معظم جزيئات الإيثان لها أشكال فراغية من النوع (المترنح) ، فان العشوائية التركيبية تكون أقل من المحسوبة ، ويكون الأنتروبى الفعلى المشاهد أقل . وهذا التناقض أدى إلى مفهوم الأشكال الفراغية ذات الطاقات المختلفة .

٤ — ٢ تسمية الألكانات

يدل الحرف « ع » (عادى) كما فى ع — بيوتان ، على سلسلة غير متفرعة من ذرات الكربون ويدل المقطع إيسو على وجود فرع من مجموعة مثيل CH_3 على ذرة الكربون قبل الأخيرة ، ومثال ذلك إيسوبنتان

$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_2CH_3 \\ \quad\ | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

وتشتق مجموعات الألكيل مثل المثيل (CH_3) والإثيل ($CH_3\ CH_2$) بنزع ذرة هيدروجين واحدة من الألكانات .

وتدل المقاطع « ثانوى » ، « ثلاثى » قبل اسم المجموعة على أن ذرة الهيدروجين قد نزعت من ذرة كربون ثانوية 'secondary' أو ثلاثية 'tertiary' على الترتيب ، وتتصل ذرة الكربون الثانوية برابطتين بذرتين أخريين من الكربون ، بينما تتصل الثلاثية بثلاث ذرات ، فى حين تتصل الأولية primary إما بثلاث ذرات من الهيدروجين وإما بذرتى هيدروجين وذرة من الكربون .

ويطلق أيضاً على ذرات الهيدروجين المتصلة بهذه الأنواع من ذرات الكربون ، أولية ، وثانوية وثلاثية (١°، ٢°، ٣°) على الترتيب . وتتصل ذرة الكربون الرباعية بأربع ذرات من الكربون .

وغالباً ما يستخدم الحرف R ليمثل أى مجموعة من مجموعات الألكيل .

مسألة ٤ — ٧ أذكر أسماء مجموعات الألكيل المستنبطة من (أ) بروبان ، (ب) ع — بيوتان ، (جـ) إيسوبيوتان .

* (أ) $CH_3CH_2CH_2—$ ع — بروبيل ، $CH_3\overset{|}{C}HCH_3$ إيسوبروبيل

(ب) $CH_3CH_2CH_2CH_2—$ ع — بيوتيل ، $CH_3\overset{|}{C}HCH_2CH_3$ بيوتيل ثانوى

(جـ) $CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2—$ إيسوبيوتيل ، $CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}—CH_3$ بيوتيل ثلاثى

مسألة ٤ — ٨ استخدم الأرقام 1,2,3,4 لتعيين ذرات الكربون ١°، ٢°، ٣°، ٤° على الترتيب فى $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ استخدم الحروف ... a, b, c لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الكربون ١°، ٢° .

$$\overset{1a}{C}H_3\overset{2a}{C}H_2—\underset{\underset{1b}{CH_3}}{\overset{\overset{1b}{CH_3}}{\overset{4}{C}}}—\overset{2b}{C}H_2—\underset{\underset{1c}{CH_3}}{\overset{H}{\overset{3}{C}}}—\overset{1c}{C}H_3$$

مسألة ٤ — ٩ اذكر أسماء إيسومرات البنتان المذكورة فى مسألة ٤ — ٢ طبقاً لنظام الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC

(أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ بنتان

(ب) أطول سلسلة متتابعة فى

$$\overset{1}{C}H_3\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{2}{C}}}H\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$$

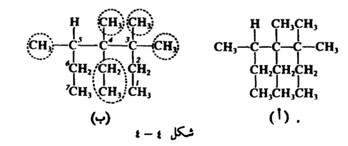
بها أربع ذرات من الكربون ، ولذلك تسمى طبقاً لنظام IUPAC كمتبدل للبيوتان . وترقم ذرات الكربون كما هو مبين بحيث يتصل الفرع CH_3 بذرة الكربون ذات أقل رقم ، وهى فى هذه الحالة C^2 . ويصبح الاسم ٢ — مثيل بيوتان ، وليس ٣ — مثيل بيوتان . لاحظ وجود شرطة كفاصل بين الرقم وبقية الأحرف .

(جـ) أطول سلسلة متتابعة فى

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

بها ثلاث من ذرات الكربون ، وأصلها البروبان ، ويصبح اسم IUPAC ٢،٢ – ثنائى مثيل بروبان . لاحظ استخدام المقطع ثنائى لبيان وجود فرعى CH_3 ، وتكرار الرقم ٢ يدل على وجود مجموعتى CH_3 على ذرة الكربون الثانية . وتفصل شولة بين الأرقام كما تفصل شرطة بين الأرقام والكلمات .

مسألة ٤ – ١٠ أذكر اسم المركب فى شكل ٤ – ٤ (أ) طبقاً لنظام IUPAC.



شكل ٤ – ٤

• أطول سلسلة من ذرات الكربون المتتالية بها ٧ ذرات (أنظر شكل ٤ – ٤ (ب)) ، ويسمى المركب هبتان . لاحظ ، كما كتب ، أن هذه السلسلة الطويلة منحنية وليست خطية . ضع دائرة حول فرع مجموعات الألكيل ، ثم رقم ذرات الكربون بالترتيب فى السلسلة ، بحيث تكون أقل ذرات الكربون رقماً هى الأولى فى الرسم . ويصبح الاسم ٤ – إثيل – ٣،٣،٤،٥ – رباعى مثيل هبتان ، لأن إثيل تسبق مثيل .

٤ — ٣ تحضير الالكانات

تفاعلات ليس بها تغيير فى الهيكل الكربونى

١ – اختزال هاليدات الالكيل (RX ، X=F ، Cl ، Br أو I) (استبدال الهالوجين بالهيدروجين) .

(أ) $RX + Zn: + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{2+} + :X^-$

(ب) $4RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4RH + LiX + AlX_3 \quad (X \neq F)$

أو $RX + H:^- \longrightarrow RH + :X^- \quad (H:^- \text{ comes from } LiAlH_4)$

(جـ) $RX + (n\text{-}C_4H_9)_3SnH \longrightarrow RH + (n\text{-}C_4H_9)_3SnX$

(د) عن طريق المركبات العضوية المعدنية (كاشف جرينيارد) . تتفاعل هاليدات الألكيل مع المغنسيوم أو الليثيوم فى الأثير الجاف . لتعطى مركبات عضوية معدنية organometallics' بها موقع كربانيونى قاعدى .

$$RX + 2Li \xrightarrow{\text{dry ether}} \overset{-}{R}\overset{+}{Li} + LiX \quad \text{then} \quad \overset{-}{R}\overset{+}{Li} + H_2O \longrightarrow RH + \overset{+}{Li}\overset{-}{O}H$$

الكيل ليثيوم

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{dry ether}} \overset{-}{R}(\overset{+}{Mg}X) \quad \text{then} \quad \overset{-}{R}(\overset{+}{Mg}X) + H_2O \longrightarrow RH + Mg^{2+}(X^-)(OH^-)$$

كاشف جرينيارد

والنتيجة النهائية استبدال X بذرة هيدروجين .

٢ — هدرجة الألكينات $>C=C<$ 'Hydrogenation'

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{or Ni}]{Pt} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

إيسوبيوتيلين — إيسوبيوتان

تحضير الكانات بها ذرات كربون أكثر مما فى المركبات الابتدائية :

يمكن ازدواج مجموعتى R بتفاعل RBr ، RCl ، RI مع الصوديوم أو البوتاسيوم . وتكون حصيلة الناتج أفضل ما يمكن بالنسبة لهاليدات الألكيل الأحادية ١° (٦٠٪) وأقلها بالنسبة للثلاثية ٣° (١٠ ٪) (تفاعل فورتز wurtz reaction).

$$2RX + 2Na \longrightarrow R-R + 2NaX$$

$$2Na + 2CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 + 2NaCl$$

ع — كلوريد بروبيل — ع — هكسان

وهناك طريقة أفضل للازدواج ، وهى تخليق كورى هاوس Corey-House synthesis

$$RMgX \text{ or } RLi \xrightarrow[2.\ R'X]{1.\ CuX} R-R'$$ (R = ١° ، ٢° أو ٣° ؛ R' = ١°)

مسألة ٤ — ١١ أكتب المعادلات التى تبين نواتج التفاعلات التالية :

(أ) ٢ — برومو — ٢ — مثيل بروبان + مغنسيوم فى الأثير الجاف

(ب) الناتج من (أ) + H_2O

(جـ) الناتج من (أ) + D_2O

• (أ) بروميد بيوتيل ثلاثى

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-Br + Mg \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-MgBr$$

(ب)

$$\underset{\text{Base 1}}{CH-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{:-}}}(MgBr)^+} + \underset{\text{Acid 2}}{HOH} \longrightarrow \underset{\text{Acid 1}}{CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-H} + \underset{\text{Base 2}}{(MgBr^+)(OH^-)}$$

(جـ) يقوم كربانيون البيوتيل الثلاثى باستقبال كاتيون ديوتيريوم ليكون ٢ — مثيل — ٢ — ديوتيريوبروبان $(CH_3)_3CD$.

مسألة ٤ — ١٢ أكتب الصيغ التركيبية واذكر أسماء الألكانات ، طبقاً لنظام IUPAC ، التى تتكون عند تفاعل واحد مول من كل من ١ — برومو بروبان ، ٢ — برومو بروبان مع ٢ مول من الصوديوم

• يتكون خليط من ثلاثة الكانات :

$$CH_3CH_2CH_2Br + 2Na + BrCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-CH_2CH_2CH_3$$ ع — هكسان

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HBr + 2Na + BrCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2CH_2CH_3$$ ٢ — مثيل بنتان

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HBr + 2Na + Br\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3$$ ٢،٣ — ثنائى مثيل بيوتان

٤—٤ الخواص الكيميائية للألكانات

لا تتفاعل الألكانات إلا تحت ظروف شديدة .

١ – التكسير الحرارى (التسخين (Δ) فى غياب الأكسجين) .

الكان $\xrightarrow{\Delta}$ خليط من الهيدروكربونات الأصغر حجما .

٢ – الاحتراق $CH_4 + O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} CO_2 + 2H_2O$ ΔH للاحتراق – ٨٠٩ $kJ\ mol^{-1}$

مسألة ٤ – ١٣ (أ) لماذا كانت الألكانات خاملة ؟ (ب) لماذا تتكسر روابط C—C بدلا من روابط C—H عند التكسير الحرارى للالكانات ؟ (جـ) على الرغم من أن احتراق الألكانات عملية طاردة قوية الحرارة ، فإنها لا تحدث عند درجات الحرارة المتوسطة . فسر ذلك .

• (أ) يوجد عادة فى الموقع النشيط فى جزئ ما ، زوج من الألكترونات غير المرتبطة أو أكثر ، أو رابطة قطبية أو ذرة بها نقص فى الألكترونات ، أو ذرة تقبل ثمانيتها التمدد . ولا تشمل الألكانات على أى من هذه المواقع النشيطة .

(ب) متوسط طاقة الرابطة C—C (ΔH = + ٣٤٧ $kJ\ mol^{-1}$) (أقل من متوسط طاقة الرابطة C—H (ΔH = + ٤١٥ $kJmoi^{-1}$.

(جـ) التفاعل شديد البطء عند درجة حرارة الغرفة نظراً لأن $\Delta H^{\ddagger}$ عالية جداً .

٣= الهلجنة Halogenation

$$RH + X_2 \xrightarrow[\text{or } \Delta]{uv} RX + HX$$

(نشاط X_2 : $F_2 > Cl_2 > Br_2 . I_2$ لا يتفاعل) .

وفيما يلى ميكانيكية كلورة الميثان :

خطوة الابتداء $Cl{:}Cl \xrightarrow[\text{or } \Delta]{uv} 2Cl\cdot$ ΔH = + ٢٤٣ $kJ\ mol^{-1}$

ويمكن الحصول على الإنثالبى المطلوب من الضوء فوق البنفسجى أو بالتسخين .

خطوات التوالى $H_3C{:}H + Cl\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + H{:}Cl$ (i) ΔH = – ٤ $kJ\ mol^{-1}$ (محددة المعدل)

$H_3C\cdot + Cl{:}Cl \longrightarrow H_3C{:}Cl + Cl\cdot$ (ii) ΔH = – ٩٦ $kJ\ mol^{-1}$

ويمثل حاصل جمع خطوتى التوالى ، التفاعل الكلى ،

$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$ ΔH= – ١٠٠ $kJ\ mol^{-1}$

وتتكون فى خطوات التوالى نفس الشقوق الحرة الوسيطة ، وهى $Cl^\cdot$ ، $\dot{C}H_3$ ثم تستهلك وتنتهى السلاسل فى بعض الحالات النادرة ، عندما يقوم شقان حران وسيطان بتكوين رابطة تساهمية :

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2,\quad H_3C\cdot + Cl\cdot \longrightarrow H_3C{:}Cl,\quad H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C{:}CH_3$$

وتقوم المثبطات بإيقاف توالى السلسلة ، بتفاعلها مع الشقوق الحرة الوسيطة ، ومثال ذلك :

$$H_3C\cdot + \cdot\ddot{O}—\ddot{O}\cdot \longrightarrow H_3C\ddot{O}—\ddot{O}\cdot$$

ويجب أن يستهلك المثبط قبل حدوث الكلورة .

وفى حالة الألكانات الأكثر تعقيداً ، يعطى انتزاع ذرات هيدروجين مختلفة النوع ، نواتج إيسومرية مختلفة . وهناك ثلاثة عوامل تقوم بتحديد الحصيلة النسبية لناتج الأيسوميرى .

(١) عامل الاحتمالية . ويعتمد هذا العامل على عدد كل نوع من أنواع ذرات الهيدروجين فى الجزىء .

ومثال ذلك $CH_3CH_2CH_2CH_3$ به ست ذرات هيدروجين ١° متكافئة ، وأربع ذرات هيدروجين ٢° متكافئة . واحتمالات نزع ذرة هيدروجين ١° بذلك تصبح ٦ : ٤ أو ٣ : ٢ .

(٢) نشاط ذرات الهيدروجين . ترتيب نشاط ذرات الهيدروجين هو ٣° > ٢° > ١° .

(٣) نشاط X . ذرة الكلور الأكثر نشاطاً قليلة الاختيار ، وهى أكثر تأثرا بعامل الاحتمالية .

أما ذرة البروم ، الأقل نشاطاً ، فهى أكثر اختياراً وأقل تأثرا بعامل الاحتمالية . ويمكن تلخيص ذلك فى **مبدأ النشاط والاختيارية 'Reactivity - Selectivity Principle'** : إذا كان الصنف المهاجم أكثر نشاطاً ، فإنه يكون أقل اختيارية ، وتكون حصيلة التفاعل أقرب ما يمكن إلى الحصيلة المتوقعة من عامل الاحتمالية .

مسألة ٤ — ١٤ (أ) أذكر مشتقات أحادى البروم لكل من (i) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ، (ii) $(CH_3)_2CHCH_3$. (ب) تنبأ بالأيسومر الذى له السيادة فى كل حالة . علما بأن ترتيب نشاط الهيدروجين نحو البرومة هو .

٣° (١٦٠٠) > ٢° (٨٢) > ١° (١)

- (أ) هناك نوعان من ذرات الهيدروجين ، ويوجد أيسومران محتملان لكل مركب : (i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ ، $CH_3CHBrCH_2CH_3$ ، (ii) $(CH_3)_2CHCH_2Br$ ، $(CH_3)_2CBrCH_3$

(ب) فى تفاعل البرومة ، يتغلب عادة الفرق فى الفاعلية تماماً ، على تأثير الاحتمالية فى تحديد حصيلة النواتج (i) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ يتكون باستبدال ذرة هيدروجين ٢° ، (ii) يتكون ، $(CH_3)_2CBrCH_3$ باستبدال ذرة هيدروجين ٣° .

مسألة ٤ — ١٥ باستخدام طاقات تفكك الرابطة لمركب X_2

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$\Delta H/kJmol^{-1}$	١٥٥ +	٢٤٣ +	١٩٣ +	١٥١ +

وضح أن الخطوة الابتدائية لهلجنة الألكانات

$$X_2 \xrightarrow[\text{or } \Delta]{hv} 2X\cdot$$

ليست محددة المعدل

- لا توجد هناك علاقة عادة بين $\Delta H^{\ddagger}$ وبين ΔH التفاعل . وفى هذا التفاعل ، تماثل كل من $\Delta H^{\ddagger}$ ، ΔH وفى حالة الانقسام المتكافئ البسيط من هذا النوع ، يكون الشقوق الحرة المتكونة نفس إنثالبى الحالة الانتقالية . وعلى هذا الأساس وحده ، يجب أن يكون اليود ، وله أصغر ΔH ، $\Delta H^{\ddagger}$ هو أسرعها فى التفاعل . وبالمثل ، يجب أن يكون الكلور ، وله أكبر ΔH ، $\Delta H^{\ddagger}$ هو أقلها سرعة فى التفاعل . ومع ذلك فإن الترتيب الفعلى لمعدلات التفاعل هو

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

وعلى ذلك فإن خطوة الابتداء ، ليست هى المحددة للتفاعل .

مسألة ٤ — ١٦ ارسم المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية والنواتج فى التفاعل .

$$Br\cdot + CH_4 \longrightarrow HBr + \cdot CH_3$$

• فى الحالة الانتقالية ، يفقد البروم خواص الشق الحر بينما تصبح ذرة الكربون شقاً ، وبذلك تتصف كلا الذرتين جزئياً بصفات الشق كما هو موضح بالرمز ·δ . ويتعرض تهجين ذرة الكربون إلى التغيرات التالية :

المواد المتفاعلة	الحالة الانتقالية	النواتج
$H_3C{-}H + Br\cdot \longrightarrow$	$[H_3C^{\delta\cdot}\cdots H\cdots Br^{\delta\cdot}]$ (bond forming / bond breaking) $\longrightarrow$	$H_3C\cdot + H{-}Br$
C is sp^3	C is becoming sp^2	C is sp^2
(رباعى الأوجه)	(ثلاثى الزوايا مستو)	(ثلاثى الزوايا مستو)

مسألة ٤ — ١٧ برومة الميثان ، مثل الكلورة ، طاردة للحرارة ، ولكنها تتم بمعدل أبطأ تحت نفس الظروف . فسر ذلك على ضوء العوامل التى تؤثر على معدل التفاعل ، بافتراض أن الخطوة المحددة للتفاعل هى :

$$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + \cdot CH_3$$

• إذا كان لدينا تركيزاً متكافئاً من CH_4 ، ·Cl أو ·Br ، فإن فرصة الاصطدامات يجب أن تكون متساوية . ونظراً لأن التفاعلين متشابهان ، فإن $\Delta S^{\ddagger}$ لكل منهما تكون هى نفسها تقريباً ، ويجب أن يعزى الفرق إلى $\Delta H^{\ddagger}$ ، وهى أقل للكلور (١٧ $kJ\ mol^{-1}$) عنها للبروم (٧٥ $kJ\ mol^{-1}$) .

مسألة ٤ — ١٨ ٢ — مثيل بيوتان به ذرات هيدروجين ١° ، ٢° ، ٣° كما هو مبين :

$$(\overset{1°}{CH_3})_2\overset{3°}{C}H\overset{2°}{C}H_2\overset{1°}{C}H_3$$

(أ) استخدم منحنيات الإنثالبى — تقدم التفاعل ، الخاصة بنزع كل نوع من ذرات الهيدروجين بواسطة ·X.

(ب) لخص العلاقات بين (i) ثبات الحالات الانتقالية ، (ii) قيم $\Delta H^{\ddagger}$ ، (iii) ثبات الشقوق الألكيلية ، (iv) معدلات انتزاع ذرات الهيدروجين .

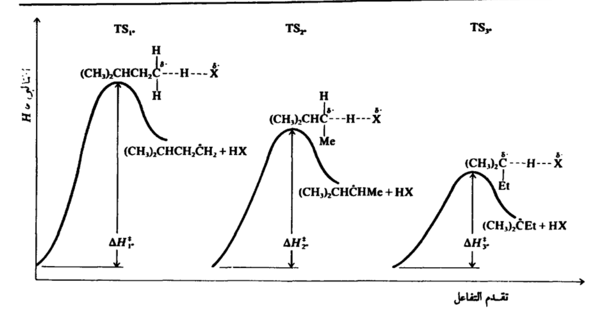
• (أ) انظر شكل ٤ — ٥ .

(ب) (i) ٣° > ٢° > ١° ، لأن إنثالبى الحالة الانتقالية $TS_{1°}$ هو الأكبر ، وإنثالبى $TS_{3°}$ هو الأصغر . $\Delta H^{\ddagger}_{3°} < \Delta H^{\ddagger}_{2°} < \Delta H^{\ddagger}_{1°}$ (ii) ٣° > ٢° > ١° ، (iv) ٣° > ٢° > ١° .

مسألة ٤ — ١٩ اذكر الفروق فى خواص الحالات الانتقالية ، ثم قارن بينها أثناء عملية الكلورة والبرومة ، والتى تفسر النشاط المختلف لكل من ذرات الهيدروجين ١° ، ٢° ، ٣° .

• يمكن تلخيص الفروق كما يلى :

	الكلورة	البرومة
١ — زمن الحالة الانتقالية	فى اوائل التفاعل	فى أواخر التفاعل
٢ — مدى انكسار رابطة C—H	أقل ، H₃C...H...Cl	أكثر ، H₃C...H...Br
٣ — صفة الشق الحر الكربون ·δ	أقل	أكثر
٤ — الحالة الانتقالية أكثر شبها	بالمواد المتفاعلة	بالنواتج



شكل ٤ — ٥

ويتبين من ذلك أن زيادة الاختيارية فى البرومة تعزى إلى زيادة صفة الشق الحر للكربون وعند زيادة صفة الشق الحر ، تصبح الفروق فى الثبات بين الشقوق ١° ، ٢° ، ٣° أكثر أهمية ، ويصبح أيضا نشاط ذرات الهيدروجين (٣° > ٢° > ١°) محسوسا أكثر .

مسألة ٤ — ٢٠ احسب النسب المئوية للأيسومرات المتوقعة أثناء الكلورة الأحادية ، عند درجة حرارة الغرفة ، للمركب $CH_3CH_2CH_3$ النشاط النسبى لذرات الهيدروجين ٢° ، ١° هو ٣,٨ ، ١,٠ على الترتيب .

* النواتج هى $CH_2ClCH_2CH_3$ من استبدال أى من ذرات الهيدروجين الست ١° الطرفية ، $CH_3CHClCH_3$ من استبدال أى من ذرتى الهيدروجين ٢° الوسطيين. وعلى ذلك ، فإن عامل الاحتمالية بالنسبة لنواتج التفاعل ١° ، ٢° يكون ٦ : ٢ . وإذا أخذنا أيضاً نسب النشاط ١,٠ ، ٣,٨ فى الاعتبار ، فيجب أن يضرب عدد كل نوع من ذرات الهيدروجين التى يؤدى نزعها إلى تكوين ناتج مختلف فى المعدل النسبى لذلك النوع من الهيدروجين كى نحصل على النشاط الوزنى . ثم تجمع هذه الأنشطة الوزنية ، وبذلك يمكن الحصول على قدر كل أيسومر ونسبته المئوية كما هو موضح فيما يلى :

	ذرات الهيدروجين النوع	العدد		النشاط النسبى لذرات الهيدروجين		النشاط الوزنى	النسبة		الحصيلة ٪
$CH_3CH_2CH_2Cl$	١°	٦	×	١,٠	=	٦,٠	٦ / ١٣,٦	=	٤٤
$CH_3CHClCH_3$	٢°	٢	×	٣,٨	=	٧,٦	٧,٦ / ١٣,٦	=	٥٦
					المجموع	١٣,٦			

٤ — إدخال المثيلين (كربين) Methylene (Carbene) Insertion

يمكن تكوين مجموعة المثيلين المفردة (ص ٣٩) : H_2C كما يلى :

$$\underset{\text{ديازوميثان}}{H_2C{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N}} \xrightarrow{uv} H_2C\colon + N_2 \quad \text{or} \quad \underset{\text{كيتين}}{H_2C{=}C{=}O} \xrightarrow{uv} H_2C\colon + CO$$

ويمكن إدخالها بين رابطة C—H كما هو موضح فى حالة البنتان .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + \boxed{H_2C:} \longrightarrow$$

$$\boxed{H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3\ (48\%) + CH_3\underset{\boxed{HCH}\,H}{C}HCH_2CH_2CH_3\ (35\%) + CH_3CH_2\underset{\boxed{HCH}\,H}{C}HCH_2CH_3\ (17\%)$$

ه ـ الأسمرة : Isomerization

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{}{\overset{AlCl_3,\ HCl}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

مسائل اضافية

مسألة ٤ ـ ٢١ بين تراكيب جميع إيسومرات البنتان C_5H_{12} ، ثم اذكر أسماءها تبعاً لنظام IUPAC.

• أكتب أولا تركيب أطول السلاسل ، ثم أتبعها بالسلاسل الأصغر التى تحتوى على مجموعة أو أكثر من مجموعات الألكيل المستبدلة . ويمكن تلافى ازدواجية الإيسومرات إذا كانت التسمية سليمة .

وأطول سلسلة تتكون من خمس ذرات من الكربون هى سلسلة البنتان نفسه $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ والسلسلة التالية لها فى الطول بها أربع ذرات من الكربون (بيوتان) . وتوضع مجموعة CH_3 فى مكان ما على السلسلة لتكون مركباً من خمس ذرات من الكربون . ولايمكن وضع مجموعة CH_3 على ذرات الكربون الطرفية ، لأن ذلك يعطى البنتان مرة أخرى . وعند البحث عن إيسومرات لا تستبدل أبداً مجموعة الكيل على الكربون الطرفى ، لأن ذلك لن يؤدى إلا إلى إطالة السلسلة فقط . ويعطى استبدال مجموعة CH_3 على أى من ذرتى الكربون الوسطيين مركب ٢ ـ مثيل بيوتان .

$$\underset{1}{C}H_3\underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H\underset{3}{C}H_2\underset{4}{C}H_3 \quad \text{or} \quad \underset{4}{C}H_3\underset{3}{C}H_2\underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H\underset{1}{C}H_3$$

لاحظ أن السلسلة ترقم بالتبعية ، بحيث تصبح ذرة الكربون الأقل رقماً هى التى تحمل مجموعة المثيل . وبما أن كلا من الصيغتين التركيبيتين الموضحتين أعلاه لهما نفس الاسم فهما متماثلتان .

ولنأخذ فى الاعتبار الآن سلسلة من ثلاث ذرات من الكربون . ويجب إضافة ذرتى كربون على هذه السلسلة ولكن لا توضع أيهما على الكربون الطرفى . وعند وضع مجموعة إثيل (CH_3CH_2—) على ذرة الكربون الوسطى ، يتكون كذلك ٢ ـ مثيل بيوتان ، وهو نفس المركب الموضح أعلاه .

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{\overset{2}{C}}}}-\overset{1}{C}H_3$$
$$\quad\ {}^{3}CH_2$$
$$\quad\ {}^{4}CH_3$$

٢ ـ مثيل بيوتان (إيسوبنتان)

ويترتب على ذلك أن ذرتي الكربون الباقيتين ، يجب أن يوضعا على صورة مجموعتي مثيل CH_3 ، على ذرة الكربون الوسطى ، لتكوين ٢,٢ - ثنائي مثيل بروبان .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

٢,٢ - ثنائي مثيل بروبان (نيو بنتان)

مسألة ٤ - ٢٢ اكتب الصيغ التركيبية لايسومرات الهكسان الخمسة ، ثم اذكر أسماءها بنظام IUPAC.

• أطول سلسلة هي الهكسان $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$. وعندما نستخدم سلسلة من خمس ذرات من الكربون ، فإنه يمكن وضع مجموعة CH_3 على ذرة الكربون الثانية أو الرابعة لتكوين ٢ - مثيل بنتان ، أو على ذرة الكربون الثالثة لتعطي أيسومر آخر هو ٣ - مثيل بنتان .

$$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H(CH_3)\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_3$$

٢ - مثيل بنتان

$$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H(CH_3)\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_3$$

٣ - مثيل بنتان

وعندما نستخدم سلسلة من أربع ذرات من الكربون ، يجب إضافة مجموعة CH_3CH_2 ، أو مجموعتي CH_3 على هيئة فروع ليصبح المجموع الكلي ست ذرات من الكربون . ويجب استبعاد إضافة مجموعة CH_3CH_2 في أي مكان بالسلسلة ، لأن ذلك سيؤدي إلى إطالة السلسلة ، كذلك تضاف مجموعتي المثيل CH_3 على ذرات الكربون الوسطى فقط ، وذلك لتجنب إطالة السلسلة . وعند إضافة المجموعتين على نفس ذرة الكربون ، يتكون الأيسومر ٢,٢ - ثنائي مثيل بيوتان ، أما إذا أضيفت مجموعة CH_3 على كل من الذرتين الوسطيين ، فإن الناتج يكون الأيسومر الباقي ٢,٣ - ثنائي مثيل بيوتان .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

٢,٢ - ثنائي مثيل بيوتان

$$CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

٢,٣ ثنائي مثيل بيوتان

مسألة ٤ - ٢٣ اكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) ٣,٤ - ثنائي كلورو - ٢,٥ - ثنائي مثيل هكسان (ب) ٥ - (١,٢ - ثنائي مثيل بروبيل) - ٦ - مثيل دوديكان . (توضع عادة مجموعات الفروع المعقدة بين أقواس) .

• (أ)

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

(ب) تتصل المجموعة التي داخل الأقواس بذرة الكربون الخامسة ، وهي عبارة عن مجموعة بروبيل تتصل بها مجموعتا CH_3 على ذرتي الكربون الأولى والثانية فيها (مرقمة ′١ ، ′٢) مع بداية الترقيم من ذرة الكربون المرتبطة .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\overset{5}{C}}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$\underset{\substack{|\\ HC^{1'}-CH_3 \\ |\\ HC^{2'}-CH_3 \\ |\\ C^{3'}H_3}}{}$$

مسألة ٤ – ٢٤ أذكر أسماء المركبات التالية طبقاً لنظام IUPAC

(أ) $(CH_3)_3CCH(CH_3)C_2H_5$

(ب) $\overset{10}{C}H_3(CH_2)_4\overset{5}{C}H(CH_2)_3\overset{1}{C}H_3$ مع $H_2CCH(CH_3)_2$ على ذرة الكربون ٥

• (أ) ٢,٢,٣ – ثلاثى مثيل بنتان . (ب) تحتوى السلسلة الأطول على عشر ذرات من الكربون ، وتوجد مجموعة إيسوبيوتيل على ذرة الكربون الخامسة . والاسم هو ٥ – (مثيل بروبيل) ديكان أو ٥ – إيسوبيوتيل – ديكان.

مسألة ٤ – ٢٥ اكتب الصيغ الكيميائية واذكر الأسماء طبقاً لنظام IUPAC ، لكل مشتقات الكلور الأحادية للمركبات ، (أ) إيسوبنتان $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ (ب) ٢,٢,٤ – ثلاثى مثيل بنتان $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$.

• (أ) بما أن هناك أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين المتكافئة .

$$(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{2}{C}H\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$$

لذلك يوجد أربعة أيسومرات :

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2CH_2Cl$: ١ – كلورو – ٣ – مثيل بيوتان

$CH_3-CH(CH_3)-CHClCH_3$: ٢ – كلورو – ٣ – مثيل بيوتان

$CH_3-CCl(CH_3)-CH_2CH_3$: ٢ – كلورو – ٢ – مثيل بيوتان

$ClCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$: ١ – كلورو – ٢ – مثيل بيوتان

(ب) توجد أربعة إيسومرات لأن هناك أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين $(\overset{1}{C}H_3)_3C\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H(\overset{4}{C}H_3)_2$.

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CCl(CH_3)-CH_3$: ٢ – كلورو – ٢,٤,٤ – ثلاثى مثيل بنتان

$CH_3-C(CH_3)_2-CHCl-CH(CH_3)-CH_3$: ٣ – كلورو – ٢ و ٢ و ٤ – ثلاثى مثيل بنتان

$ClCH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$: ١ – كلورو – ٢,٢,٤ – ثلاثى مثيل بنتان

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2Cl$: ١ – كلورو – ٢,٤,٤ – ثلاثى مثيل بنتان

مسألة ٤ – ٢٦ أكتب الصيغ التركيبية واذكر أسماء IUPAC لجميع مشتقات ثنائى البرومو لمركب البروبان .

• توضع ذرتا البروم أولا على نفس ذرة الكربون ، ثم على ذرات مختلفة .

$BrCH_2CH_2CH_2Br$: ١,٣ – ثنائى بروموبروبان

$BrCH_2CHBrCH_3$: ١,٢ – ثنائى برومو بروبان

$CH_3CBr_2CH_3$: ٢,٢ ثنائى بروموبروبان

$Br_2CHCH_2CH_3$: ١,١ ثنائى برومو بروبان

مسألة ٤ — ٢٧ أكتب أشكالا هيكلية للصيغ التركيبية لكل من (أ) بروبان ، (ب) بيوتان ، (ﺟ) إيسوبيوتان ، (د) ٢,٢ — ثنائي مثيل بروبان ، (ﻫ) ٢,٣ — ثنائي مثيل بيوتان ، (و) ٣ — أثيل بنتان ، (ز) ١— كلورو — ٣ — مثيل بيوتان .

• في هذه الطريقة تكتب روابط C — C فقط وكل المجموعات الوظيفية المرتبطة بالكربون . وتستخدم زوايا تقريبية للروابط .

(أ) (ب) (ﺟ) (د) (ﻫ) (و)

(ز) Cl

مسألة ٤ — ٢٨ اعط أرقاماً من (١) للأقل إلى (٣) للأعلى لدرجات الغليان النسبية للأيسومرات التالية ، دون استخدام كتاب أو جدول : ٢,٢ ثنائي مثيل بيوتان ، ٣ — مثيل بنتان ، ع— هكسان وضح أساس الترتيب المقترح .

• (راجع مسألة ٢ — ١٥) . اختر أولا الحالات المتطرفة . ع — هكسان (٣) به أطول سلسلة وله أعلى درجة غليان . ٢,٢ — ثنائي مثيل بيوتان (١) هو أكثرها استدارة ، وله أصغر مساحة للسطح ، وبهذا تكون له أقل درجة غليان . ٣ — مثيل بنتان (٢) .

مسألة ٤ — ٢٩ كيف تحضر (أ) ٢ — مثيل بنتان من $CH_3CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$ ، (ب) إيسوبيوتان من كلوريد أيسوبيوتيل ، (ﺟ) ٢ — مثيل — ٢ — ديو تيروبيوتان من ٢ — كلورو — ٢ — مثيل بيوتان . وضح جميع الخطوات .

• الألكان والمركب الابتدائي لهما نفس الهيكل الكربوني

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}CH_3$$

(ب) كلوريد الألكيل والألكان لهما نفس الهيكل الكربوني

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2{-}Cl \xrightarrow[\text{or } LiAlH_4]{Zn,\,HCl} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2{-}H$$

(ﺟ) يمكن أن يرتبط الديوتيريوم بالكربون بتفاعل D_2O مع كاشف جرينيارد

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}Cl \xrightarrow[\text{dry ether}]{Mg} CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}MgCl \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}D$$

٢ — كلورو — ٢ — مثيل — بيوتان   كاشف جرينيارد   ٢ — ديوتيرو — ٢ — مثيل بيوتان

مسألة ٤ — ٣٠ يتفاعل RCl مع الليثيوم في محلول الأثير ليعطي RLi الذي يتفاعل مع الماء ليكون إيسوبنتان . ويتفاعل RCl كذلك مع الصوديوم ليعطي ٢,٧ — ثنائي مثيل أوكتان ، فما هو تركيب RCl ؟

• لتعيين تركيب مركب ما من تفاعلاته ، يجب تحديد النواتج أولا ، ثم يستنتج تكوينه بعد ذلك من التفاعلات . ويجب أن يكون ناتج التفاعل مع الصوديوم (فورتز) ، جزيئا متناسقاً تكونت فيه رابطة الكربون — كربون بين الذرة الرابعة والخامسة من ٢,٧ — ثنائي مثيل أوكتان . ومركب RCl الوحيد الذي يعطي هذا الناتج هو كلوريد إيسوبنتيل :

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2CH_2Cl + 2Na + ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2\overset{4}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_3$$

(formed bond)

كلوريد إيسوبنتيل   ٢,٧ — ثنائي مثيل أوكتان

كذلك يمكن لهذا الهاليد أن يعطى إيسوبنتان

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl \xrightarrow[ether]{Li} CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Li \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$$

مسألة ٤ – ٣١ عين خطوات التحضيرات التالية : (أ) بروبان إلى $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ ، (ب) بروبان إلى ٢ – مثيل بنتان ، (جـ) $^{14}CH_3Cl$ إلى $^{14}CH_3\,^{14}CH_2\,^{14}CH_2\,^{14}CH_3$

• (أ) يحضر الجزىء المتناسق بازدواج هاليد إيسوبروبيل . ويفضل برومة البروبان عن كلورته لأن نسبة هاليد إيسوبروبيل إلى هاليد ء – بروبيل هى ٩٦٪ : ٤٪ فى البرومة ، أما فى الكلورة فهى ٥٦٪ : ٤٤٪ فقط (انظر مسألة ٤ – ٢٠) .

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2\,(127\,^\circ C)} (CH_3)_2CHBr \xrightarrow[2.\ CuI\quad 3.\ CH_3CHBrCH_3]{1.\ Li} CH_3CH(CH_3)-CH(CH_3)CH_3$$

(ب)

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2Cl + (CH_3)_2CHCl \quad (\text{افصل الخليط})$$

$$(CH_3)_2CHCl \xrightarrow[ether]{Li} (CH_3)_2CHLi$$

$$(CH_3)_2CHLi \xrightarrow[2.\ CH_3CH_2CH_2Cl]{1.\ CuI} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$$

(جـ)

$$^{14}CH_3Cl \xrightarrow[2.\ CuI\quad 3.\ ^{14}CH_3Cl]{1.\ Li} {}^{14}CH_3\,^{14}CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} {}^{14}CH_3\,^{14}CH_2Cl \xrightarrow[2.\ CuI\quad 3.\ ^{14}CH_3\,^{14}CH_2Cl]{1.\ Li} {}^{14}CH_3(^{14}CH_2)_2\,^{14}CH_3$$

مسألة ٤ – ٣٢ كيف يمكن تحضير المركبات الديوتيرية التالية : (أ) CH_3CH_2D ، (ب) CH_2DCH_2D ، (جـ) CH_3CD_2H

• (أ) $CH_3CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2D$

(ب) $H_2C{=}CH_2 + D_2 \xrightarrow{Pt} H_2CDCH_2D$

(جـ) $CH_4 + CD_2N_2 \xrightarrow{uv} CH_3CD_2H + N_2$

مسألة ٤ – ٣٣ يقوم رباعى إثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ بحفز كلورة الميثان فى الظلام عند ١٥٠° م . فسر ذلك على ضوء ميكانيكية التفاعل .

• تتفكك رابطة Pb—C فى رابع إثيل الرصاص تفككا متكافئاً بالحرارة بسهولة تامة .

$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow \cdot\dot{Pb}\cdot + 4CH_3CH_2\cdot$$

ثم يقوم الشق $CH_3CH_2^{\cdot}$ بتوليد شق الكلور $Cl^{\cdot}$ الذى يبدأ خطوات التوالى .

$$CH_3CH_2\cdot + Cl:Cl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + Cl\cdot$$

مسألة ٤ – ٣٤ تتم الكلورة الأحادية للهيدروكربونات بواسطة هيبوكلوريت البيوتيل الثلاثى

$$t-BuOCl + RH \longrightarrow RCl + t\text{-}BuOH$$

أكتب خطوات التوالى لهذا التفاعل ، إذا كانت خطوة الابتداء هى ،

$$t-BuOCl \longrightarrow t-BuO\cdot + Cl\cdot$$

• يجب أن تقود خطوات التوالى إلى النواتج ، وتكون كذلك شقوقاً حرة تدفع التفاعل المتسلسل ويرجع تكوين t-BuOH إلى إمكانية انتزاع الهيدروجين من RH بواسطة $t-BuO\cdot$ ، وليس بواسطة $Cl\cdot$. والخطوات هى :

$$RH + t-BuO\cdot \longrightarrow R\cdot + t-BuOH$$

$$R\cdot + t-BuOCl \longrightarrow RCl + t-BuO\cdot$$

والشقوق الدافعة للسلسلة هى $R\cdot$ ، $t-BuO\cdot$

مسألة ٤ – ٣٥ احسب حرارة احتراق الميثان عند ٢٥°م إذا علمت أن متوسط طاقة الرابطة لكل من C—H ، O=O ، C=O ، O—H هي ٤١٥ ، ٤٩٨ ، ٨٠٣ ، ٤٦٣ $kJ\ mol^{-1}$ على الترتيب .

• أكتب أولا المعادلة المتزنة للتفاعل

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

ثم تحسب طاقات الروابط التي كسرت ، وهي عمليات ماصة للحرارة ذات ΔH موجبة .

$CH_4 \longrightarrow C + 4H$ ، ΔH = ٤ × (+ ٤١٥) = + ١٦٦٠ $kJ\ mol^{-1}$

$2O_2 \longrightarrow 4O$ ، ΔH = ٢ × (+ ٤٩٨) = + ٩٩٦ $kJ\ mol^{-1}$

وتحسب بعد ذلك طاقات الروابط المتكونة ، وتكوين الروابط طارد للحرارة ، وبهذا فان قيم ΔH تصبح سالبة

$C + 2O \longrightarrow O{=}C{=}O$ ΔH = ٢ × (– ٨٠٣) = – ١٦٠٦ $kJ\ mol^{-1}$

$4H + 2O \longrightarrow 2H{-}O{-}H$ ΔH = ٤ × (– ٤٦٣) = – ١٨٥٢ $kJ\ mol^{-1}$

وإنثالبي التفاعل هو حاصل جمع هذه القيم :

+ ١٦٦٠ + ٩٩٦ – ١٦٠٦ – ١٨٥٢ = – ٨٠٢ $kJ\ mol^{-1}$

مسألة ٤ – ٣٦ لماذا كانت الميكانيكية التالية لكلورة الميثان غير مقبولة ؟ طاقة الضوء اللازم لابتداء كلورة الميثان تكافئ ٢٩٣ $kJ\ mol^{-1}$

$CH_4 \longrightarrow H_3C^{\cdot} + {}^{\cdot}H$ ΔH = + ٤٣٥ $kJ\ mol^{-1}$

$H_3C^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow H_3CCl + Cl^{\cdot}$ ΔH = – ٩٦ $kJ\ mol^{-1}$

$H^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow HCl$ ΔH = – ٤٣١ $kJ\ mol^{-1}$

• لا تكفي الطاقة التي قيمتها ٢٩٣ $kJ\ mol^{-1}$ ، لتفكيك رابطة C—H التي تحتاج إلى ٤٣٥ $kJ\ mol^{-1}$ ، وينبني على ذلك أن تفكك الميثان لا يمكن أن يكون خطوة الابتداء . والخطوة الأخيرة غير مقبولة لأنها تنهي السلسلة ، ولا تتمشى مع الحقيقة المعروفة ، بأنه يمكن كلورة بضعة آلاف من جزيئات الميثان ، بتأثير فوتون واحد من الطاقة .

مسألة ٤ – ٣٧ تنبأ بنسب الأيسومرات المتكونة أثناء الكلورة الأحادية ، عند درجة حرارة الغرفة ، لكل من :

(أ) ٢,٣ – ثنائي مثيل بيوتان ، (ب) ٢ – مثيل بيوتان . الترتيب النسبي للنشاط هو ٣° (٥,٠) ٢° (٣,٨) ، ١° (١,٠) .

• (انظر مسألة ٤ – ٢٠) .

(أ) $(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{3}{C}H\overset{3}{C}H(\overset{1}{C}H_3)_2$ به نوعان من ذرات الهيدروجين المتكافئة . ويؤدي استبدال واحدة من الاثني عشر ذرة هيدروجين ١° المتكافئة إلى تكوين ١ – كلورو – ٢,٣ – ثنائي مثيل بيوتان $ClCH_2CHCH_3CH(CH_3)_2$. أما استبدال ذرة واحدة من ذرتي الهيدروجين ٣° فيعطي ٢–كلورو – ٢,٣ – ثنائي مثيل بيوتان $(CH_3)_2CClCH(CH_3)_2$. ويزيد نشاط ذرات الهيدروجين ٣° خمس مرات عن نشاط ذرات الهيدروجين ١° .

	عدد ذرات الهيدروجين		النشاط النسبي		النشاط الوزني	النسبة		الحصيلة ٪
١ – كلورو	١٢	×	١	=	١٢	٢٢/١٢	=	٥٤,٥
٢ – كلورو	٢	×	٥	=	١٠	٢٢/١٠	=	٤٥,٥
				المجموع	٢٢			

(ب) $\overset{1^\circ}{(CH_3)_2}\overset{3^\circ}{CH}\overset{2^\circ}{CH_2}\overset{1'^\circ}{CH_3}$ به أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين كما هو موضح بالأرقام الصغيرة ١° ، ٢° ، ٣° ، ١'° .

	ذرات الهيدروجين النوع	العدد		النشاط النسبي		النشاط الوزنى	النسبة	الحصيلة ٪
$ClCH_2CH(Me)Et$	١°	٦	×	١,٠	=	٦,٠	٢١,٦/٦ =	٢٧,٨
$Me_2CHCH_2CH_2Cl$	١'°	٣	×	١,٠	=	٣,٠	٢١,٦/٣ =	١٣,٩
$Me_2CClCH_2CH_3$	٣°	١	×	٥,٠	=	٥,٠	٢١,٦/٥ =	٢٣,١
$Me_2CHCHClMe$	٢°	٢	×	٣,٨	=	٧,٧	٢١,٦/٧,٧ =	٣٥,٢
					المجموع	٢١,٦		

مسألة ٤ — ٣٨ عبر عن اختيارية ونشاط $H_2C:$ ، وذلك على ضوء حصيلة المركبات الناتجة من إدخال المثيلين فى

$$\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH_2}\overset{3}{CH_2}\overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3}$$

• (ص ٦٧)

احسب حصيلة التفاعل بافتراض أن عامل الاحتمالية هو المهم فقط ، ثم قارن الحصيلة المحسوبة والمشاهدة .

	ذرات الهيدروجين النوع	العدد	النسبة × ١٠٠ ٪ =		الحصيلة المحسوبة ٪	الحصيلة المشاهدة ٪
هكسان	١	٦	١٢/٦	=	٥٠	٤٨
Me_2CH-*n*-Pr	٢	٤	١٢/٤	=	٣٣,٣	٣٥
$Et_2CH\ Me$	٣	٢	١٢/٢	=	١٦,٧	١٧
	المجموع	١٢				

وهذا الاتفاق التجريبى يحقق صحة الفرض بأن المثيلين من أكثر الأصناف فعالية وأقلها اختيارية فى الكيمياء العضوية .

مسألة ٤ — ٣٩ أذكر الألكانات التى تتركب من ١ إلى ٨ ذرات من الكربون ، والتى يمكن لها أن تتفاعل مع ديازوميثان CH_2N_2 ، ويتم فيها إدخال المثيلين لتعطى ناتجاً واحداً .

• بما أن إدخال مجموعة المثيلين يتم بطريقة عشوائية ، فإن تلك المركبات التى تتكافأ فيها جميع ذرات الكربون هى فقط التى تعطى ناتجاً واحداً . وهذه المركبات هى CH_4 ، CH_3CH_3 ، $(CH_3)_4C$ ، $(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$.

مسألة ٤ — ٤٠ (أ) اكتب صيغ كل المركبات المحتملة التى تتكون عند كلورة الميثان . (ب) ما هى الظروف التجريبية التى تضمن حصيلة جيدة من مشتق أحادى الكلور ؟

• (أ) CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، CCl_4.

من العسير إيقاف الملجنة عند CH_3Cl. وعند تفاعل كميات جزيئية متكافئة من CH_4 ، Cl_2 ، يتكون خليط من كل من هذه النواتج الأربعة . وإذا استخدمت زيادة من CH_4 ، تتحسن حصيلة CH_3Cl كثيرا ، حيث أن فرص اصطدام Cl مع جزئ الميثان ، تفوق فرص اصطدامه مع مشتق تمت كلورته .

الفصل الخامس

الكيمياء الفراغية
STEREOCHEMISTRY

٥ — ١ الايسومرية الفراغية STEREOISOMERISM

تتشابه الأيسومرات الفراغية فى نظام ارتباط الذرات بها ، ولكنها تختلف فى الطريقة التى تترتب بها هذه الذرات فى الفراغ . وتبوب هذه الأيسومرات طبقاً لخواصها التناسقية على ضوء بعض عناصر التناسق المحددة وأهمها :

١ — مستوى التناسق 'Symmetry plane' وهو يقسم الجزئ إلى نصفين متكافئين ، ويمكن تمثيله بمرآة وضعت داخل الجزئ ، بحيث يبدو نصف الجزئ كصورة مرآوية للنصف الآخر .

٢ — مركز (نقطة) التناسق 'center (point) of symmetry' ، وهى نقطة فى مركز الجزئ يمكن أن يمد إليها خط من أى ذرة ، بحيث إذا امتد هذا الخط مسافة مساوية وراء هذا المركز ، فإنه يقابل ذرة أخرى من نفس النوع .

ولا يتطابق الأيسومر الفراغى الكيرال 'chiral' مع صورته فى المرآة ، ولا يتوفر به مستوى أو مركز للتناسق . وتسمى الصورة المرآوية غير المتطابقة أنانتيومرات 'enantiomers' ، ويسمى الخليط المتكون من أعداد متساوية من الجزيئات من كل أنانتيومر بالصورة الراسيمية 'racemic form' ، كما يسمى تحول الأنانتيومر إلى الصورة الراسيمية بالتحول الراسيمى 'racemization' والحل 'resolution' هو فصل الصورة الراسيمية إلى الأنانتيومرات المفردة . وتسمى الأيسومرات الفراغية التى ليست بينها علاقة الصور المرآوية ، بالدياستيريومرات 'diasteromers' .

والجزيئات التى تحتوى على مستوى تناسق أو مركز تناسق ، تكون صورها المرآوية متطابقة ، وتسمى لاكيرال 'achiral' .

٥ — ٢ الايسومرية الضوئية OPTICAL ISOMERISM

عند مرور الضوء المستقطب (الضوء الذى يتذبذب فى مستوى واحد فقط) ، خلال مادة من نوع الكيرال ، فإنه يخرج منها متذبذباً فى مستوى مختلف . وتسمى الصورة المرآوية التى تدير مستوى الضوء المستقطب فى اتجاه عقارب الساعة (إلى اليمين) كما يراها المشاهد ، يمينية الدوران 'dextrorotatory' وتسمى الصورة المرآوية التى تديره إلى اليسار ، يسارية الدوران 'levorotatory' وترمز العلامات (+) ، (−) إلى الدوران إلى اليمين وإلى اليسار على الترتيب . ونظراً لوجود هذا النشاط الضوئى ، تسمى الأنانتيومرات بالأيسومرات الضوئية . والصورة الراسيمية ($\pm$) غير نشيطة ضوئياً ، لأنها لا تدير مستوى الضوء المستقطب .

والدوران النوعى $[\alpha]_\lambda^T$ خاصية طبيعية أساسية لأى أنانتيومر ، وهى مع ذلك تختلف باختلاف المذيب المستعمل ، ودرجة الحرارة (T بالدرجات المئوية) وطول موجة الضوء المستخدم (λ) ، وهى تحسب من الدوران المشاهد α كما يلى :

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{\ell c}$$

حيث l = طول الأنبوبة بالديسيمترات (dm)

C = { التركيز بالجرام سم$^{-3}$ للمحلول ؛ الكثافة بالجرام سم$^{-3}$ للسائل النقى }

مسألة ٥ – ١ أذيب ١,٥ جم من أنانتيومر في الإيثانول ليعطي ٥٠ سم٣ من المحلول . أوجد الدوران النوعي عند ٢٠°م في ضوء الصوديوم (λ = ٥٨٩,٣ nm عند خط D) ، إذا كان الدوران المشاهد لهذا المحلول قيمته + ٢,٧٩° في أنبوبة بولاريمتر طولها ١٠ سم.

• أولا ، يتم تعديل البيانات إلى الوحدات الملائمة ، ١٠ سم = ١ ديسيمتر (dm) والتركيز وهو ١,٥ جم في ٥٠ سم٣ = ٠,٠٣ جم سم$^{-3}$ ، وبذلك يصبح الدوران النوعي .

$$\frac{\alpha}{\ell c} = [\alpha]_D^{20} = \frac{+\ ٢,٧٩}{(٠,٠٣)\ (١)} = +\ ٩٣°$$ (في الإيثانول) .

مسألة ٥ – ٢ احسب الدوران المشاهد في المسألة ٥ – ١ إذا : (أ) تم القياس في أنبوبة بولاريمتر طولها ٥ سم ، (ب) خفف المحلول من ٥٠ سم٣ إلى ١٥٠ سم٣ ، وتم تعيين الدوران في أنبوبة طولها ١٠ سم .

• (أ) الدوران المشاهد هو

$$[\alpha]_D^{20}\ell c = \alpha = (+\ ٩٣)\ (٠,٥)\ (٠,٠٣) = +\ ١,٣٩°\ .$$

ويؤدي تنصيف طول أنبوبة البولاريمتر إلى السماح لنصف عدد الجزيئات بالتأثير على مستوى الضوء المستقطب، ويصبح الدوران ١/٢ القيمة السابق مشاهدتها (+ ٢,٧٩°) .

(ب) التخفيف من ٥٠ سم٣ إلى ١٥٠ سم٣ يتسبب في نقص التركيز إلى الثلث ، ويقل الدوران المشاهد بنفس النسبة . ومضاعفة طول الأنبوبة يضاعف الدوران ، والدوران المشاهد يساوي ٢/٣ ما جاء في (أ) .

$$\alpha = (+\ ٩٣)\ (١,٠)\ (٠,٠١) = +\ ٠,٩٣°\ .$$

مسألة ٥ – ٣ كيف يمكن إثبات أن الدوران اليميني المشاهد ومقداره + ٦٠° هو في الحقيقة ليس دورانا يساريا مقداره – ٣٠٠° .

• تنصيف التركيز أو طول الأنبوبة ، ينصف عدد الجزيئات التي تؤثر على مستوى الضوء المستقطب ويصبح الدوران + ٣٠° إذا كانت المادة يمينية الدوران ، أو – ١٥٠° إذا كانت يسارية الدوران .

كثير من الجزيئات العضوية من نوع الكيرال ، بها ذرة كربون واحدة على الأقل (مشار إليها بنجمة) ، مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة ، وتسمى مثل هذه الذرة مركز كيرالي 'chiral center' ويمكن تمثيل الأنانتيومرات الكيرالية بصيغ ذات مساقط مستوية كما هو موضح في حالة حمض اللاكتيك H$_3$CCH (OH) COOH في شكل ٥ – ١ . وتقع ذرة الكربون الكيرالية في تقاطع إسقاط فيشر 'Fischer projection' شكل ٥ – ١ (جـ) ، وتبرز المجموعات الأفقية نحو المشاهد ، في حين تبرز المجموعات الرأسية بعيداً عن المشاهد .

مرآة — H_3C, COOH, H, OH | HOOC, CH_3, H, HO

(أ) إسقاط نيومان

مرآة — HOOC, CH_3, H, OH | H_3C, COOH, H, HO

(ب) إسقاط الوتد

مرآة — H_3C, COOH, H, OH | HOOC, CH_3, H, HO

(جـ) إسقاط فيشر

شكل ٥ – ١

مسألة ٥ — ٤ ارسم (أ) إسقاط نيومان ، (ب) إسقاط فيشر لاناتيومرات $CH_3CHIC_2H_5$.

انظر شكل ٥ — ٢ .

مرآة (أ): نيومان — CH_3 ، H ، I ، C_2H_5 | H_3C ، I ، H ، H_5C_2

مرآة (ب): فيشر — CH_3 ، H—I ، C_2H_5 | H_3C ، I—H ، H_5C_2

شكل ٥ — ٢

مسألة ٥ — ٥ اكتب الصيغ التركيبية لأيسومرات أحادى كلورو إيسوبنتان . ضع نجمة على ذرة الكربون الكيرالية ، ثم وضح المجموعات الأربع المختلفة حول ذرة الكربون C^* .

IV	III	II	I
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2Cl$	$CH_3-CH(CH_3)-\overset{*}{C}HCl-CH_3$	$CH_3-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$	$ClCH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2CH_3$
١ — كلورو — ٣ — مثيل بيوتان IV	٢ — كلورو — ٣ — مثيل بيوتان III	٢ — كلورو — ٢ — مثيل بيوتان II	١ — كلورو — ٢ — مثيل بيوتان I
	$(H,Cl,CH_3,(CH_3)_2CH)$		$(H,ClCH_2,CH_3,CH_2CH_3)$

وعند البحث عن الكيرالية (عدم التناسق) ، يجب أن نأخذ المجموعة الكاملة فى الاعتبار مثل CH_2CH_3 المرتبطة بذرة الكربون C^* ولا ننظر إلى الذرة المجاورة لها فقط .

مسألة ٥ — ٦ قارن الخواص الكيميائية والطبيعية لكل من (أ) الأنانتيومرات ، (ب) أنانتيومر وصورته الراسيمية ، (جـ) الدياستيريومرات .

(أ) فيما عدا دوران مستوى الضوء المستقطب ، تتماثل الأنانتيومرات فى خواصها الطبيعية مثل نقطة الغليان ، ونقطة الانصهار ، وتتشابه خواصها الكيميائية تجاه الكواشف اللاكيرالية وتجاه المذيبات وظروف التفاعلات ، أما تجاه الكواشف ، والمذيبات ، والحوافز الكيرالية ، فإن الأنانتيومرات تتفاعل بمعدلات مختلفة . وتكون الحالات الانتقالية الناتجة من مادة متفاعلة كيرالية ومن الأنانتيومرات المفردة عبارة عن دياستيريومرات ، وتكون لها بذلك طاقات مختلفة ، وقيم $\Delta H^{\ddagger}$ مختلفة وكذلك معدلات تفاعل مختلفة .

(ب) الأنانتيومرات نشيطة ضوئياً ، بينما الصورة الراسيمية عديمة النشاط . وقد تختلف الخواص الطبيعية الأخرى للأنانتيومر عن مثيلتها للصورة الراسيمية ، ويعتمد ذلك على طبيعة الصورة الراسيمية . وتتماثل الخواص الكيميائية نحو الكواشف اللاكيرالية ، ولكن الكواشف الكيرالية تتفاعل بمعدلات مختلفة .

(جـ) الدياستيريومرات لها خواص طبيعية مختلفة ، وكذلك تختلف خواصها الكيميائية تجاه كل من الكواشف الكيرالية ، واللاكيرالية ، وتختلف معدلات تفاعلها كما قد تختلف النواتج .

مسألة ٥ — ٧ كيف يمكن استخدام الفروق فى ذوبانية الدياستيريومرات فى فصل الصورة الراسيمية إلى الأنانتيومرات المفردة ؟

* عند تفاعل صورة راسيمية مع كاشف كيرالى ، ومثال ذلك حمض راسيمى (±) مع قاعدة (−) يتكون ملحين دياستيريومرين (+) (−) ، (−) (−) لهما ذوبانية مختلفة . ويمكن فصل هذه الأملاح بالبلورة التجزيئية ، ثم يعالج كل ملح بعد ذلك بحمض قوى (HCl) الذى يطلق الحمض العضوى الأنانتيومرى ، ويمكن توضيح ذلك فى المخطط التالى :

الصورة الراسيمية		قاعدة كيرالية		أملاح دياستيريومرية
(±)RCOOH	+	(−)B	⟶	$\underbrace{(+)RCOO^-(-)BH^+}$ + $\underbrace{(-)RCOO^-(-)BH^+}$ *separated*

$$\downarrow HCl \qquad\qquad \downarrow HCl$$

$$(+)RCOOH + BH^+Cl^- \qquad (-)RCOOH + BH^+Cl^-$$

أحماض أنانتيومرية

والقواعد الكيرالية شائعة الاستعمال هى القلوانيات الموجودة فى الطبيعة مثل الستريكنين ، والمورفين ، والكينين ، كذلك يمكن حل القواعد العضوية الراسيمية باستخدام الأحماض العضوية ذات النشاط الضوئى ، والموجودة فى الطبيعة .

٥ ـــ ٣ الهيئة النسبية والمطلقة RELATIVE AND ABSOLUTE CONFIGURATION

الهيئة هى الترتيب الفراغى للذرات والمجموعات فى إيسومر فراغى . والأنانتيومرات لها هيئات متضادة . وإذا كانت الأنانتيومرات بها مركز كيرالى واحد ، فإنه يلزم للمرور من هيئة إلى أخرى (الانقلاب inversion) أن يتم كسر رابطتين وتبادلهما . وإذا حدث تبادل بين الروابط مرة أخرى ، فان هذا يتسبب فى العودة إلى الهيئة الأصلية . وقد تتغير الهيئة نتيجة التفاعلات الكيميائية ، ولفهم ميكانيكية التفاعلات ، فإنه من الضرورى تحديد هيئات لكل من الانانتيومرات . وليس من المستطاع استخدام علامة الدوران لهذا الغرض ، نظراً لعدم وجود علاقة بين الهيئة وبين علامة الدوران .

مسألة ٥ ـــ ٨ عند أسترة (+) حمض لاكتيك بالكحول المثيل ، تكونت (−) لاكتات المثيل ، فهل تغيرت الهيئة الفراغية ؟

$$CH_3-\overset{H}{\underset{OH}{C^*}}-COOH \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} CH_3-\overset{H}{\underset{OH}{C^*}}-COOCH_3$$

(+)-حمض لاكتيك = + ٣,٣° (−) لاكتات المثيل = − ٨,٢°

* لا لم يحدث تغير ، بالرغم من تغير علامة الدوران ، ولم يحدث كسر فى روابط ذرة الكربون الكيرالية C* .

وتستخدم قواعد كان ـــ أنجولد ـــ بريلوج 'Cahn - Ingold - Prelog rule' ، فى تحديد الهيئة الفراغية فى المركبات الكيرالية .

القاعدة الأولى :

ترقم المجموعات والذرات المرتبطة بذرة الكربون الكيرالية بأولويات متناقصة ، وذلك تبعاً للتناقص فى العدد الذرى للذرة المرتبطة مباشرة مع ذرة الكربون . (بالنسبة للنظائر ، تكون الأولوية للنظير ذو الكتلة الأعلى ، ومثال ذلك ، الديوتيريوم قبل الهيدروجين). وتحدد أولويات المجموعات بإعطائها أرقاماً بين أقواس ، مستخدما (٤) للأعلى ، (١) للأقل . ويجب أن تبرز أقل المجموعات فى الأولوية (١) بعيدا عن المشاهد ، وتكون خلف مستوى الصفحة ، تاركة المجموعات الثلاث الأخرى بارزة إلى الأمام .

وتكون المجموعة ذات الأولوية (١) ، فى إسقاط فيشر ، فى وضع رأسى (وإذا لزم الأمر أجرى تبادلين المجموعات للوصول إلى هذه الهيئة) . وإذا كان تتابع المجموعات الثلاث الباقية طبقاً للتناقص فى الأولوية (٤) إلى (٣) إلى (٢) ، فى اتجاه مضاد لحركة عقارب الساعة ، سميت الهيئة الفراغية S ، بينما إذا كان هذا التتابع فى اتجاه حركة عقارب الساعة ، سميت الهيئة R ، وتوضح القاعدة بالنسبة لمركب ١ ـــ كلورو ـــ ١ ـــ برومو إيثان فى شكل ٥ ـــ ٣ . وكى يكون اسم المركب كاملا ، ترفق به كل من الهيئة الفراغية وعلامة الدوران الضوئى مثل (S)—(+) ـــ ١ ـــ كلورو ـــ ١ ـــ برومو ايثان .

في اتجاه عقارب الساعة R ضد عقارب الساعة S

شكل ٥ – ٣

القاعدة الثانية :

إذا كانت الذرة الأولى المرتبطة ، موجودة في مجموعتين على الأقل ، تحدد الأولوية بمقارنة الذرات التالية في كل من المجموعتين . وينبني على ذلك ، أن مجموعة الإثيل (H_3CCH_2) وبها ذرة كربون وذرتي هيدروجين على ذرة الكربون المرتبطة الأولى ، تكون لها الأولوية على مجموعة المثيل ($-CH_3$) التي يوجد بها ثلاث ذرات من الهيدروجين على ذرة الكربون . بالنسبة لمجموعات البيوتيل ، يكون ترتيب الأولويات المتناقصة كما يلي :

$$(CH_3)_3C- > CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H- > CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2- > CH_3CH_2CH_2CH_2-$$

القاعدة الثالثة :

بهدف تعيين الأولويات ، استبدل :

—C=C— by —C(C)(C)

—C=O by —C(O)(O)

—C≡C by —C(C)(C)(C)

مسألة ٥ – ٩ توضح تراكيب CHClBrF فيما بعد على هيئة سبعة صيغ من إسقاط فيشر ، فما هي علاقة التراكيب من (ب) إلى (ز) بتركيب (أ) .

(أ) H أعلى، F يسار، Cl يمين، Br أسفل (ب) Br أعلى، F يسار، Cl يمين، H أسفل (جـ) F أعلى، H يسار، Cl يمين، Br أسفل (د) F أعلى، H يسار، Br يمين، Cl أسفل

(هـ) Br أعلى، Cl يسار، F يمين، H أسفل (و) H أعلى، Cl يسار، Br يمين، F أسفل (ز) Cl أعلى، H يسار، Br يمين، F أسفل

• إذا اختلفت صيغتان تركيبيتان بعدد فردى من المتغيرات ، فهما أنانتيومران ، وإذا اختلفتا بعدد زوجى ، فهما متماثلتان . انظر جدول ٥ — ١ .

جدول ٥ — ١

	تتابع تبادل المجموعات	عدد المتغيرات	العلاقة مع (أ)
(ب)	H, Br	١ (فردى)	أنانتيومر
(جـ)	H, F	١ (فردى)	أنانتيومر
(د)	H,F; Br, Cl	٢ (زوجى)	هو نفسه
(هـ)	H, Br; Cl, F	٢ (زوجى)	هو نفسه
(و)	F, Br; F, Cl	٢ (زوجى)	هو نفسه
(ز)	F, Br; Br, Cl; H,Cl	٣ (فردى)	أنانتيومر

مسألة ٥ — ١٠ رتب المجموعات التالية تبعاً لتناقص أولويتها .

(أ) $-C_6H_5$ (ب) $-CH{=}CH_2$ (جـ) $-C{\equiv}N$ (د) $-CH_2I$

(هـ) $-CHO$ (و) $-COOH$ (ز) $-CH_2NH_2$ (ح) $-CONH_2$ (ط) $-COCH_3$

• الذرة الأولى المرتبطة هى ذرة الكربون فى كل حالة ، وينبنى على ذلك أن تصبح الذرة الثانية المرتبطة هى المحددة للأولوية . وهذه الذرات ، تبعاً لتناقص فى الأولوية هى $I > O > N > C$ ، والمكافئات هى

(أ) $-C(C,C,C)$ (ب) $-C(H,C,C)$ (جـ) $-C(N,N,N)$ (د) $-C(H,H,I)$ (هـ) $-C(H,O,O)$

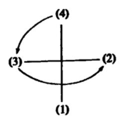
(و) $-C(O,O,O)$ (ز) $-C(H,H,N)$ (ح) $-C(O,O,N)$ (ط) $-C(C,O,O)$

وترتيب التناقص فى الأولوية هو : (د) > (و) > (ح) > (ط) > (هـ) > (جـ) > (ز) > (أ) > (ب) . وفى (د) ، ذرة اليود الواحدة لها أولوية أكبر على ذرات الأكسجين الثلاث فى (و) .

مسألة ٥ — ١١ أى من الهيئات التالية R وأيها S ؟

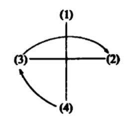
(أ) $ClCH_2-C(Cl)(CH_3)-CH(CH_3)_2$ (ب) $H_2C{=}CH-C(H)(Br)-CH_2CH_3$ (جـ) $H-C(NH_2)(COOC_2H_5)-COOH$

• (أ) ترتيب الأولويات هو Cl (٤) ، CH_2Cl (٣) ، $CH(CH_3)_2$ (٢) ، CH_3 (١) . وتبرز مجموعة CH_3 وهى أقلها أولوية ، خلف مستوى الصفحة ، وهى لا تؤخذ فى الاعتبار فى التتابع . ويكون التتابع طبقاً للتناقص فى الأولوية بالنسبة للمجموعات الأخرى هو ضد عقارب الساعة ، والهيئة S .



المركب (S) – ١,٢ – ثنائى كلورو – ٢ و٣ – ثنائى مثيل بيوتان .

(ب) تتابع الأولويات هو Br (٤) ، $H_2C=CH-$ (٣) ، CH_3CH_2- (٢) ، H (١) .



والاسم هو (R) – ٣ – برومو – ١ – بنتين

(جـ) يجرى تبديلان لوضع ذرة الهيدروجين (١) فى وضع رأسى دون تغير الهيئة . ويمكن الآن إسقاط المجموعات الثلاث الأخرى إلى الأمام دون تغير فى التتابع . وفيما يلى تركيب مماثل محتمل .

H(1)
(4)H_2N — C — (3)$COOC_2H_5$
(2)COOH

والتتابع فى اتجاه عقارب الساعة أو R .

مسألة ٥ – ١٧ ارسم أنانتيومرات أحادى كلوروبنتان ، إن وجدت ، ووضح ما إذا كانت هيئتها R أو S .

● ء– بنتان له ثلاثة مستبدلات أحادية الكلور هى ، ١ – كلورو – ، ٢ – كلورو – ، ٣ – كلوروبنتان

$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3\overset{*}{C}HClCH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$

٢ – كلورو بنتان هو الوحيد الذى يحتوى على ذرة كربون كيرال ، وترتب المجموعات المرتبطة بها بأولويات متناقصة كما يلى Cl (٤) ، CH_3CH_2 (٣) ، CH_3 (٢) ، H (١) . والهيئات هى :



وتوضح تراكيب أحادى كلورو إيسوبنتانات فى المسألة ٥ – ٥ . ويكون تتابع الأولوية المتناقصة بالنسبة للمستبدلات فى تركيب I هو $ClCH_2 > CH_3CH_2 > CH_3 > H$ ، بينما تكون هذه الأولوية لتركيب III كما يلى Cl ، $(CH_3)_2CH$ ، CH_3 ، H والهيئات هى :

(S)-(I)	(R)-(I)	(S)-(III)	(R)-(III)
CH_3(2) ; (4)$ClCH_2$ — C — (3)CH_2CH_3 ; H(1)	CH_3(2) ; (3)CH_3CH_2 — C — (4)CH_2Cl ; H(1)	Cl(4) ; (3)$(CH_3)_2CH$ — C — (2)CH_3 ; H(1)	Cl(4) ; (2)CH_3 — C — (3)$CH(CH_3)_2$; H(1)

ولا توجد ذرة كربون كيرالية فى كلوريد نيوبنتيل $(CH_3)_3CCH_2Cl$ ، وبذلك ليس له أنانتيومرات .

مسألة ٥ — ١٣ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية ، موضحاً الأنانتيومرات وهيئاتها ، إن وجدت :

(أ) ٣ — مثيل — ٣ — بنتانول ، (ب) ٢،٢ — ثنائى مثيل — ٣ — برومو هكسان ، (جـ) ٣ — فنيل — ٣ — كلورو —١ — بروبين .

• (أ) الكحول

$$CH_3CH_2-\underset{OH}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

لا توجد به ذرة مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة ، ولهذا ليس له أنانتيومرات .

(ب) $(H_3C)_3CCHBr(CH_2)_2CH_3$ ، به ذرة كربون كيرالية واحدة (موضحة بنجمة) .

$$\underset{(R)}{CH_3CH_2\overset{(2)}{C}H_2-\underset{\underset{(1)}{H}}{\overset{\overset{(4)}{Br}}{C}}-\overset{(3)}{C}(CH_3)_3} \qquad \underset{(S)}{(\overset{(3)}{CH_3})_3C-\underset{\underset{(1)}{H}}{\overset{\overset{(4)}{Br}}{C}}-\overset{(2)}{C}H_2CH_2CH_3}$$

(جـ)

$$\underset{(R)}{^{(2)}H_2C{=}CH-\underset{\underset{(1)}{H}}{\overset{\overset{(4)}{Cl}}{C}}-C_6H_5\,^{(3)}} \qquad \underset{(S)}{^{(3)}C_6H_5-\underset{\underset{(1)}{H}}{\overset{\overset{(4)}{Cl}}{C}}-CH{=}CH_2\,^{(2)}}$$

تستخدم طريقة D,L ، جزئ الجليسرالدهيد $HOCH_2\overset{*}{C}H(OH)CHO$ ، مرجعاً فى تعيين الهيئات النسبية ، وقد وقع الاختيار على الهيئات المبينة بإسقاطات فيشر التالية ، لوصف كل من أنانتيومرات (+) ، (—) وسمى كل منها D ، L على الترتيب .

$$\begin{array}{ccc} CHO & & OHC \\ H-\!\!\!+\!\!\!-OH & \Big| & HO-\!\!\!+\!\!\!-H \\ CH_2OH & & HOH_2C \end{array}$$

Mirror

D—(+) جليسرالدهيد   L—(—) جليسرالدهيد

وقد اتضح فيما بعد ، أن هذا التحديد الاختيارى هو الهيئة الصحيحة (المطلقة) . وتحدد الهيئات النسبية لذرات الكربون الكيرالية فى المركبات الأخرى ، بتخليق هذه المركبات من الجليسرالدهيد .

مسألة ٥ — ١٤ يتأكسد D—(+) جليسرالدهيد ، إلى (—) حمض جليسريك ، $HOCH_2CH(OH)COOH$. وضح تحديد D أو L لهذا الحمض .

• لا تؤثر أكسدة D—(+) جليسرالدهيد على أى من الروابط المتصلة بذرة الكربون الكيرالية ، وبذلك يحتفظ الحمض بنفس هيئته D ، برغم تغير علامة الدوران .

$$\begin{array}{c} CHO \\ H-\!\!\!+\!\!\!-OH \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{\text{oxidation}} \begin{array}{c} COOH \\ H-\!\!\!+\!\!\!-OH \\ CH_2OH \end{array}$$

D—(+) — جليسرالدهيد   D—(—) حمض جليسريك

مسألة ٥ — ١٥ هل تتغير الهيئة الفراغية فى التفاعلات التالية ؟ حدد النواتج (D,L) ، (R,S)

(أ) $CH_3\overset{(3)}{C}H_2-C(Cl^{(4)})(H)-\overset{(2)}{C}H_3$ (D/S) $\xrightarrow{Cl_2, light}$ $CH_3\overset{(2)}{C}H_2-C(Cl^{(4)})(H)-\overset{(3)}{C}H_2Cl$

(ب) $CH_3\overset{(3)}{C}H_2-C(Cl^{(4)})(H)-\overset{(2)}{C}H_3$ (D/S) $\xrightarrow{I^-}$ $CH_3\overset{(3)}{C}H_2-C(H)(I^{(4)})-\overset{(2)}{C}H_3$

(جـ) $\overset{(2)}{C}H_3-C(Cl^{(4)})(H)-\underset{(3)}{COOCH_3}$ (D/R) $\xrightarrow{CN^-}$ $\overset{(2)}{C}H_3-C(H)(CN^{(3)})-\overset{(4)}{C}OOCH_3$

• (أ) لم تكسر أى رابطة من روابط ذرة الكربون الكيرالية ، وبذلك لا تتغير الهيئة الفراغية ، وتكون هيئة كل من المواد المتفاعلة والنواتج D . والمركب الناتج R ؛ وتتحول S إلى R لأن هناك تغيراً فى الأولوية ، وعلى هذا فليس من الضرورى أن يصحب التغير من R إلى S انقلاب فى الهيئة الفراغية ، ولا يتم ذلك فقط إلا إذا حدث تغير فى ترتيب الأولويات .

(ب) عند إحلال I^- محل Cl^- ، تتكسر إحدى روابط ذرة الكربون الكيرالية ، ويؤدى هذا إلى حدوث انقلاب فى الهيئة ، ويحدث تغير من D إلى L ، والناتج R . ويشير أيضاً هذا التغير من S إلى R ، إلى حدوث انقلاب ، لأنه ليس هناك تغير فى الأولويات .

(جـ) حدث انقلاب ، وهناك تغير من D إلى L والمركب الناتج R . ورغم حدوث انقلاب فى الهيئة ، فإن المادة المتفاعلة والناتج كلاهما R ، ويرجع السبب فى ذلك إلى حدوث تغير فى ترتيب الأولوية ، فذرة الكلور المزاحة . لها أولوية (٤) ، ولكن أيون السيانيد CN^- الداخل له أولوية (٣) .

وبصفة عامة ، يشير اصطلاح D , L إلى تغير الهيئة ، إن حدث ، ويكون ذلك كما يلى :

$D \rightarrow D$ أو $L \rightarrow L$ يعنى عدم حدوث تغير (احتفاظ retention) ، $D \rightarrow L$ أو $L \rightarrow D$ ، ويعنى حدوث التغير (انقلاب inversion) . أما اصطلاح S ، R فمن الممكن استخدامه كذلك ، ولكن استخدامه يستدعى البحث عن تتابع الأولويات .

٥ — ٤ الجزيئات التى لها أكثر من مركز كيرالى واحد

عند وجود n من الذرات الكيرالية غير المتشابهة ، فإن عدد الأيسومرات الفراغية يصبح 2^n ، وعدد الصور الراسيمية 2^{n-1} ، كما يتضح من حالة ٢ — كلورو — ٣ — بروموبيوتان ($n = 2$) . وتبين الهيئات الفراغية S ، R بجوار ذرات الكربون .

I	II	III	IV
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Cl—C—H (R)	H—C—Cl (S)	H—C—Cl (S)	Cl—C—H (R)
H—C—Br (R)	Br—C—H (S)	H—C—Br (R)	Br—C—H (S)
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

I و II : مرآة — أنانتيومرات — صورة راسيمية ١

III و IV : مرآة — أنانتيومرات — صورة راسيمية ٢

وإذا كانت $n = 2$ ، وكانت ذرتا الكربون الكيرال تشبه كل منهما الأخرى فى ارتباطها بنفس المجموعات الأربع المختلفة ، كانت هناك ثلاثة إيسومرات فراغية فقط ، كما فى حالة ٢,٣ – ثنائى كلورو بيوتان .

V	VI	VII	VIII
CH_3 / Cl–C–H (R) / H–C–Cl (R) / CH_3	CH_3 / H–C–Cl (S) / Cl–C–H (S) / CH_3	CH_3 / H–C–Cl (S) / H–C–Cl (R) / CH_3	CH_3 / Cl–C–H (R) / Cl–C–H (S) / CH_3
Mirror — أنانتيومرات		Mirror — ميزو — مستوى التناسق	
٢ (R) – ٣ (R) – ثنائى كلوروبيوتان	٢ (S) – ٣ (S) – ثنائى كلوروبيوتان	٢ (S) – ٣ (R) – ثنائى كلوروبيوتان	٢ (R) – ٣ (S) – ثنائى كلوروبيوتان

ويتشابه التركيبان VII ، VIII لأن إدارة أى منهما ١٨٠° . فى مستوى الصفحة ، يجعله متطابقاً مع التركيب الآخر . كذلك يتوفر مستوى تناسق فى VII ولذلك فهو لاكيرال . والأيسومرات الفراغية اللاكيرالية والتى توجد بها مراكز كيرالية ، تسمى « ميزو » . ويعتبر تركيب ميزو دياستيريومر لأى من الأنانتيومرات ، كما أن تركيب ميزو المحتوى على موقعى كيرال له هيئة (R ، S) دائماً .

٥ – ٥ التخليق والنشاط الضوئى

١ – المواد عديمة النشاط الضوئى التى تتفاعل مع الحوافز أو المذيبات اللاكيرالية ، تعطى نواتج عديمة النشاط الضوئى ، ولكنها تعطى نواتج نشيطة ضوئياً مع حافز كيرالى مثل أحد الأنزيمات .

٢ – عند تولد مركز كيرال ثانى فى مركب كيرالى ، فقد لا يجد هذا المركز فرصة متساوية فى كل من هيئات R ، S ، ولايتكون عادة خليط من ٥٠ : ٥٠ من الدياستيريومرات .

٣ – يمكن أن يحدث استبدال لمجموعة أو ذرة على مركز كيرالى مع الاحتفاظ بالهيئة الفراغية أو مع حدوث انقلاب ، أو يتكون خليط منهما (تحول راسيمى جزئى أو كلى) ، ويعتمد ذلك على ميكانيكية التفاعل .

مسألة ٥ – ١٦ (أ) ما هى الكيمياء الفراغية لمركب $CH_3CHClCH_2CH_3$ الناتج من كلورة البيوتان ؟ (ب) كيف يمكن لميكانيكية كلورة RH أن تفسر تكوين الناتج فى (أ) ؟

• (أ) بما أن كل المواد المتفاعلة مواد لاكيرالية ، وعديمة النشاط الضوئى ، فإن الناتج يكون كذلك عديم النشاط ضوئياً . وبما أن الناتج يحتوى على مركز كيرالى على C^2 ، فلابد وأن يكون صورة راسيمية .

(ب) انظر شكل ٥ – ٤ . يتكون $CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$ من أولى خطوات التوالى . وتستخدم ذرة كربون هذا الشق أوربتالات sp^2 المهجنة ، وتقع روابطها الثلاث على نفس المستوى بينما يقع أوربتال p المحتوى على الألكترون المفرد ، متعامدا على هذا المستوى . وفى خطوة التوالى الثانية ، يستطيع أوربتال p لشق البيوتيل الثانوى ، أن يضيف ذرة Cl من Cl_2 على كلا جانبى الهيكل المستوى ، ليعطى ناتجا هيئته R وآخر هيئته S . ونظراً لتساوى احتمالات الهجوم على كلا جانبى المستوى ، فإن الكلورة تعطى كميات متساوية من الأنانتيومرات مما يؤدى إلى تكون الصورة الراسيمية .

$$C_2H_5\text{–C(}CH_3\text{)(H)–H} \xrightarrow{Cl\cdot} HCl + [sp^2 \text{ radical}] \xrightarrow{Cl_2} Cl\cdot + C_2H_5\text{–C(}CH_3\text{)(H)–Cl} + Cl\text{–C(}CH_3\text{)(H)–}C_2H_5$$

على كلا جانبى Cl_2 أو ربتال p

(د-) بيوتان — شق البيوتيل الثانوى الحر sp^2 . — (R) – ٢ – كلورو بيوتان | (S) – ٢ – كلورو بيوتان

شكل ٥ – ٤

مسألة ٥ - ١٧ (أ) اذكر الناتجين اللذين يتكونان عند كلورة ذرة الكربون الثالثة فى (R) - ٢ - كلوروبيوتان ؟ (ب) هل تتكون هذه الدياستيريومرات بكميات متساوية ؟ (جـ) على ضوء ميكانيكية التفاعل ، كيف تعلل تكون

$$rac(\pm)\text{-}ClCH_2C(Cl)(CH_3)CH_2CH_3$$

عند كلورة $(R)\text{–}ClCH_2\text{-}\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3$

• (أ)

$$\overset{1}{C}H_3\text{–}\overset{2}{C}(Cl)(H)\text{–}\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3 \longrightarrow \overset{1}{C}H_3\text{–}\overset{2}{C}(Cl)(H)\text{–}\overset{3}{C}(H)(Cl)\text{–}\overset{4}{C}H_3 + \overset{1}{C}H_3\text{–}\overset{2}{C}(Cl)(H)\text{–}\overset{3}{C}(Cl)(H)\text{–}\overset{4}{C}H_3$$

R ⟶ R R (أنانتيومر نشيط ضوئياً) + R S (ميزو)

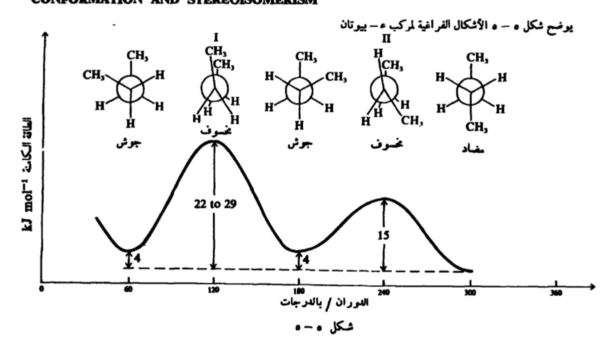
تحتفظ ذرة الكربون C^2 فى المواد الناتجة بهيئة R نظراً لعدم كسر أى من روابطها ، ولعدم وجود أى تغير فى الأولوية . أما بالنسبة لذرة الكربون C^3 وهى المركز الكيرالى الجديد فإن الهيئة قد تكون R أو S .

(ب) كلا . لا تتساوى أعداد الجزيئات ذات الهيئات R ، S الناتجة من C^3 .

(جـ) انتزاع ذرة الهيدروجين من ذرة الكربون الكيرالية يترك الشق الحر اللاكيرالى $ClCH_2\dot{C}(CH_3)CH_2CH_3$ ، وكما هو الحال مع الشق فى مسألة ٥ - ١٦ ، فانه يتفاعل مع Cl_2 ليعطى الصورة الراسيمية .

٥ ـ ٦ الشكل الفراغى والإيسومرية الفراغية
CONFORMATION AND STEREOISOMERISM

يوضح شكل ٥ - ٥ الأشكال الفراغية لمركب ن - بيوتان



شكل ٥ - ٥

تكون مجموعتا الميثيل CH_3 أبعد مايمكن عن بعضهما فى الشكل الفراغى المضاد 'anti' . ويعتبر هذا الشكل أقلها طاقة وأكثرها ثباتاً ، ويكون التعداد الأكبر من جزيئات البيوتان ـ أما الشكلان الفراغيان المخسوفان 'eclipsed' فهما أقل هذه الأشكال ثباتاً ،

ويشتمل التركيب I على مجموعتي مثيل وCH_3 مخسوفتين ، وهو أعلى طاقة من التركيب II ، الذي تخسف فيه مجموعة مثيل ، ذرة هيدروجين . ويلاحظ في الشكلين الفراغين جوش 'gauche' أو سكيو 'Skew' أن مجموعتي المثيل ليستا متباعدتين عن بعضهما بنفس القدر كما في الشكل المضاد . ولهذا يكون الشكل الفراغي جوش أقل ثباتاً من الشكل الفراغي المضاد (بمقدار ٤ $kJ\ mol^{-1}$) وهذه الأشكال المترنحة 'staggered' الثلاثة توجد في مستوى أدنى من الطاقة ، وهي الأشكال الفراغية الثابتة للبيوتان . وهي تعتبر أيسومرات فراغية لأنها تمتلك نفس الصيغ التركيبية ولكنها تختلف في ترتيبها في الفراغ . ونظراً لإمكانية تحول كل منها إلى الآخر بثني رابطة أحادية فإنها تعتبر أشكال فراغية أيسومرية 'conformational stereoisomers' .

ويعتبر كل من الشكلين جوش ، صور مرآوية غير متطابقة ، وبذلك فهما من الأشكال الفراغية الأنانتيومرية conformational enantiomers وكلاهما دياستيريومر بالنسبة للشكل الفراغي المضاد لأنهما أيسومران فراغيان ، ولكنهما ليسا صوراً مرآوية للشكل المضاد .

وحواجز الطاقة بين الأشكال الفراغية منخفضة بدرجة كافية تسمح بالتحول المتبادل بينهما عند درجة حرارة الغرفة ، ولذلك لايمكن فصلها بعضها عن بعض . وهناك تمداد أكبر من الشكل الفراغي المضاد ، وهو الأكثر ثباتاً ، وتمداد أقل من الشكلين الفراغيين جوش ، الأقل ثباتاً (وهما متساويان في الثبات) .

وتختلف أيسومرات الأشكال الفراغية عن أيسومرات الهيئة الفراغية ، في أن أيسومرات الهيئة يمكن أن يتحول كل منها إلى الآخر بكسر وتكوين الروابط الكيميائية . والطاقة اللازمة لإحداث هذه التغييرات في الهيئة ، قد تصل إلى ٢٠٠ — ٦٥٠ $kJ\ mol^{-1}$ ، وهو قدر كبير من الطاقة يكفي للسماح بفصل أيسومرات الهيئة ، وهو أكبر بكثير من مقدار الطاقة اللازمة للتحول المتبادل بين الأشكال الفراغية .

مسـائل اضـافية

مسألة ٥ — ١٨ (أ) ما هو الشرط الأساسي اللازم لوجود الانانتيومرات ؟ (ب) ما هو الشرط الأساسي اللازم لقياس النشاط الضوئي ؟ (حـ) هل جميع المواد ذات الذرات الكيرالية تكون نشيطة ضوئياً وقابلة للحل ؟ (د) هل يحتمل وجود الأنانتيومرات في الجزيئات التي لا تشتمل على ذرات كربون كيرالية ؟

• (أ) الكيرالية (عدم التناسق) في الجزيئات ذات الصور المرآوية غير المتطابقة . (ب) وجود زيادة في واحد من الأنانتيومرات ، ويكون دورانه النوعي كبير بدرجة كافية ، يمكن قياسها . (جـ) لا . الصور الراسيمية تكون غير نشيطة ضوئياً ، ولكنها تقبل الحل ، بينما مركبات الميزو تكون غير نشيطة لا تقبل الحل . (د) نعم . وجود ذرة كيرالية ظرف كاف لوجود الأنانتيومرية ، ولكنه ليس ضرورياً لوجودها . ومن أمثلة ذلك مركبات الألين المستبدلة بصورة مناسبة ، وهي ليس لها مركز تناسق أو مستوى تناسق ومع ذلك فهي كيرالية .

Mirror

H(R)C=C=C(H)(R) | (H)(R)C=C=C(H)(R)

ألين كيرالي

(أنانتيومرات غير متطابقة)

مسألة ٥ — ١٩ اذكر أي من الأشياء التالية كيرال .

(أ) المفـك	(هـ) الشجرة	(ط) مسمار	(ن) حـذاء
(ب) الهوى	(و) أذنك	(ك) قميص	(س) معطف به أزرار
(جـ) النيارة	(ز) أنفك	(ل) حلزون	
(د) الصديري	(ح) قدمك	(م) بكرة خيط	

• (ب) ، (جـ) ، (هـ) ، (و) ، (ح) ، (ل) ، (م) ، (ن) ، (س) .

مسألة ٥ ــ ٢٠ يمكن فى بعض الأحيان تعيين الهيئات الفراغية النسبية للذرات الكيرالية باستخدام تفاعلات لا يحدث بها تغير فى الهيئة بسبب عدم كسر أية روابط مع الذرة الكيرالية . بين أى من التفاعلات الآتية يمكن استخدامها فى تعيين الهيئات النسبية ؟

(أ) $(S)\text{-}CH_3CHClCH_2CH_3 + Na^+OCH_3^- \longrightarrow CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_3 + Na^+Cl^-$

(ب) $(S)\text{-}CH_3CH_2C(CH_3)HO^-Na^+ + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2C(CH_3)HOCH_3 + Na^+Br^-$

(جـ) $(R)\text{-}CH_3CH_2C(CH_3)OHCH_2Cl + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2Cl + POCl_3 + HCl$

(د) $(S)\text{-}(CH_3)_2C(OH)CHBrCH_3 + Na^+CN^- \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CH(CN)CH_3 + Na^+Br^-$

(هـ) $(R)\text{-}CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + Na \longrightarrow CH_3CH_2CH(O^-Na^+)CH_3 + \frac{1}{2}H_2$

• (ب) ، (هـ) . وتتضمن التفاعلات الأخرى كسر الروابط مع ذرة الكربون الكيرالية .

مسألة ٥ ــ ٢١ كيف تفسر اختفاء النشاط الضوئى الذى يلاحظ عند معاملة (R) ــ ٢ ــ بيوتانول بحمض الكبريتيك وتركه فترة ما ، وعند معاملة ؟ (S) ــ ٢ ــ يودواكتان بمحلول يوديد البوتاسيوم المائى .

• يختفى النشاط الضوئى للمركبات عندما تفقد كيراليتها ، وذلك لأن المركز الكيرالى لم يعد متصلا بأربع مجموعات مختلفة ؛ أو عندما يحدث لها تحول راسيمى . وفى التفاعلين المذكورين تبقى ذرة الكربون كيرالية كما هى ، ويجب أن نستنتج أن تحولا راسيمياً قد حدث فى كلا التفاعلين .

مسألة ٥ ــ ٢٢ ارسم صيغ الإسقاط لجميع الأيسومرات الفراغية للمركبات التالية ، ثم وضح مواصفاتها R ، S ونشاطها الضوئى (إن وجد) ، وكذلك مركبات الميزو : (أ) ١،٢،٣،٤ ــ رباعى هيدروكسى بيوتان ، (ب) ١ ــ كلورو ــ ٢،٣ ــ ثنائى برومويبوتان (جـ) ٢،٤ ــ ثنائى يودوبنتان (د) ٢،٣،٤ ــ ثلاثى بروموهكسان ، (هـ) ٢،٣،٤ ــ ثلاثى برومويبنتان .

• (أ) $HOCH_2CHOH\,CHOHCH_2OH$ به ذرتى كربون كيرال متماثلتين ، وله صورة ميزو واحدة ، وأنانتيومرين نشيطين ضوئياً .

ميزو	صورة راسيمية	
$^1CH_2OH$	$^1CH_2OH$	$^1CH_2OH$
H—^{2}—OH	H—^{2}—OH	HO—^{2}—H
H—^{3}—OH	HO—^{3}—H	H—^{3}—OH
$^4CH_2OH$	$^4CH_2OH$	$^4CH_2OH$
2S,3R	2S,3S	2R,3R

(ب) $ClCH_2{}^*CHBr{}^*CHBrCH_3$ به ذرتا كربون كيرال مختلفتان ، ويوجد أربعة (٢٢) أنانتيومرات نشيطة ضوئياً .

أنانتيومرات إريثرو		أنانتيومرات ثريو	
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl
H—Br	Br—H	H—Br	Br—H
H—Br	Br—H	Br—H	H—Br
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
2S,3R	2R,3S	2S,3S	2R,3R

ويتم التمييز بين هاتين المجموعتين من الدياستيريومرات باستخدام السابقة « إريثرو » ' erythro ' للمجموعة التي يقوم فيها مستبدلان متماثلان (أو متشابهان) على الأقل ، من المستبدلات المتصلة بالذرات الكيرالية ، بجنب بعضها البعض ، بينما تسمى المجموعة الأخرى « ثريو » ' threo ' .

(ج) $CH_3\,CHICH_2\,\overset{*}{C}HICH_3$ به ذرتا كربون كيرال متشابهتان وهما C^2 ، C^4 ويفصلهما مجموعة CH_2 . ويوجد أنانتيومران يكونان زوج (±) ، ومركب ميزو واحد .

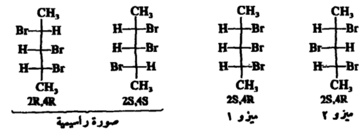
$^1CH_3$	CH_3	CH_3
H —2— I	H — I	I — H
$^3CH_2$	CH_2	CH_2
H —4— I	I — H	H — I
$^5CH_3$	CH_3	CH_3
2S,4R	2S,4S	2R,4R
ميزو		

(د) نظراً لوجود ثلاث ذرات كربون كيرالية مختلفة في $CH_3\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBrCH_2CH_3$ ، فهناك ثمانية (٢³) أنانتيومرات ، وأربع صور راسيمية .

$^1CH_3$	CH_3	CH_3	CH_3
H —2— Br	Br — H	H — Br	Br — H
H —3— Br	Br — H	Br — H	H — Br
H —4— Br	Br — H	H — Br	Br — H
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
I	II	III	IV
2S,3S,4R	2R,3R,4S	2S,3R,4R	2R,3S,4S
صورة راسيمية		صورة راسيمية	

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
H — Br	Br — H	H — Br	Br — H
H — Br	Br — H	Br — H	H — Br
Br — H	H — Br	Br — H	H — Br
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
V	VI	VII	VIII
2S,3S,4S	2R,3R,4R	2S,3R,4S	2R,3S,4R
صورة راسيمية		صورة راسيمية	

(هـ) $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}HBr\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}HBr\overset{5}{C}H_3$ ، به ذرتا كيرال متماثلتان وهما C^2 ، C^4 ، ويوجد أنانتيومران تكون فيهما الهيئة الفراغية لكل من C^2 ، C^4 هي نفسها RR أو SS . وعندما تختلف هيئات كل من C^2 ، C^4 ، بحيث تكون إحداها R والأخرى S ، تتخذ C^3 هيئتين فراغيتين مختلفتين ، ويؤدى ذلك إلى وجود صورتي ميزو .



مسألة ٥ — ٢٣ إذا كان الدوران النوعي للمركب (R) — (−) — ٢ — برومواكتان هو — ٣٦° ، فما هي النسبة المئوية التي يتكون بها خليط من أنانتيومرات ٢ — برومو اكتان دورانه ١٨° ؟

• إذا أخذنا س = الكسر الجزيئي من R ، ١ — س = الكسر الجزيئي من S ، س (— ٣٦) + (١ — س) (٣٦) = ١٨°
أو س = ١/٤ ويتكون الخليط من ٢٥ ٪ R ، ٧٥ ٪ S ، وهو ٥٠ ٪ راسيمي و ٥٠ ٪ S .

مسألة ٥ — ٢٤ يعطي (S) — ٢ — كلورو بيوتان خليطاً من ٧١ ٪ ميزو ، ٢٩ ٪ ٢ (S) — ٣ (S) — ٢,٣ — ثنائي كلورو بيوتان ، على حين يعطي (R) — ٢ — كلورو بيوتان خليطاً من ٧١ ٪ ميزو ، ٢٩ ٪ ٢ (R) — ٣ (R) — ٢,٣ — ثنائي كلورو بيوتان . كيف تعلل تكوين هذه النواتج بتحليل الأشكال الفراغية .

• انظر شكل ٥ — ٦ . في الخطوة الأولى يتكون الشق الحر $CH_3\overset{*}{C}HCl—\dot{C}H—CH_3$ (من III إلى VI) على ذرة الكربون المجاورة للذرة الكيرالية والتي تكون هيئتها إما S وإما R . ولا يغير تكوين هذا الشق الحر من هيئة المركز الكيرالي الذي يكون S في إحدى الحالات و R في حالة أخرى . وبعد الخطوة الثانية يتولد مركز كيرالي ثان ، وهو قد يكون R أو قد يكون S .

(R) (I) — (S) (II)
(III) (IV) (V) (VI)
(VII) 2R,3R (29% enantiomer)
(VIII) 2R,3S (71% *meso*)
(IX) 2S,3R (71% *meso*)
(X) 2S,3S (29% enantiomer)

شكل ٥ — ٦

يكون (R) — ٢ — كلورو بيوتان (I) شقوقاً حرة (IV ، III) ، وهي أشكال فراغية دياستيريومرية ذات ثبات وتعداد مختلفين . وهذا حقيقي كذلك بالنسبة لأنانتيومر I وهو II أو (S) — ٢ — كلوروبيوتان الذي يعطي شقوقا حرة V ، VI . والأشكال الفراغية للشقوق الحرة الأكثر ثباتاً هي IV ، V ، لأن مجموعات المثيل بها في أوضاع تشبه الشكل المضاد . والحالات الانتقالية لانتزاع الكلور التي تنتج عن الأشكال الفراغية IV ، V ، لها قيم $\Delta H^{\ddagger}$ أقل من الحالات الانتقالية الدياستيريومرية الناتجة عن الأشكال الفراغية المشابهة للجوش الأكثر ازدحاما III ، VI . وبناء على ذلك يكون الناتج الرئيسي هو مركب الميزو VIII≡IX

مسألة ٥ — ٢٥ تنبأ بحصيلة النواتج الأيسومرية الفراغية ، وبالنشاط الضوئي لخليط النواتج المتكونة عند كلورة خليط راسيمي من ٢ — كلورو بيوتان إلى ٢,٣ — ثنائي كلورو بيوتان (انظر مسألة ٥ — ٢٤) .

• يكون(S)– ٢ – كلورو بيوتان ٥٠ ٪ من الخليط الراسيمى ، وهو يعطى ٣٥,٥ ٪ من ناتج الميزو (RS) ، ١٤,٥ ٪ من أنانتيومر SS . كذلك يعطى أنانتيومر R ٣٥,٥ ٪ ميزو ، ١٤,٥ ٪ RR . وتكون الحصيلة الكلية لناتج الميزو ٧١ ٪ ، ويؤدى جمع ١٤,٥ ٪ RR مع ١٤,٥ ٪ SS إلى تكوين ٢٩ ٪ من الناتج الراسيمى . ويكون الناتج الكل عديم النشاط الضوئى . وتؤكد هذه النتيجة التعميم القائل بأن المواد الابتدائية والكواشف والمذيبات عديمة النشاط الضوئى ، تؤدى دائماً إلى تكوين نواتج عديمة النشاط الضوئى .

مسألة ٥ – ٢٩ أذكر عدد الأيسومرات الفراغية التى يمكن عزلها من التفاعلات التالية ، ثم وضح هيئاتها الفراغية R ، S ونشاطاتها الضوئية . استخدم إسقاطات فيشر .

(أ) $meso\text{-}HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH \xrightarrow{oxidation} HOCH_2CHOHCHOHCOOH$

(ب) $(R)\text{-}ClCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

(ج) $rac(\pm)\text{-}CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}CHOH\text{—}CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$

(د) $(S)\text{-}CH_3CH_2\text{—}\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}\text{—}CH(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$

(أ) تتأكسد إحدى مجموعتى CH_2OH الطرفيتين فى الكحول (الميزو) ، ليعطى صورة راسيمية عديمة النشاط الضوئى . ويحدث تغير فى ترتيب الأولوية بالنسبة لذرة الكربون الكيرالية المجاورة لذرة الكربون المؤكسدة فتتحول CH_2OH (٢) إلى $COOH$ (٣) ، وينبنى على ذلك أنه لو كانت ذرة الكربون R فى المادة المتفاعلة ، فإنها تصبح S فى المادة الناتجة ، وإذا كانت S فإنها تصبح R .

$$\underset{meso\ 2R,3S}{HOCH_2\text{—}\overset{HO\ OH}{\underset{H\ H}{C\text{—}C}}\text{—}CH_2OH} \xrightarrow{[O]} \underset{2S,3S\ (50\%)}{HOOC\text{—}\overset{HO\ OH}{\underset{H\ H}{C\text{—}C}}\text{—}CH_2OH} + \underset{2R,3R\ (50\%)}{HOCH_2\text{—}\overset{HO\ OH}{\underset{H\ H}{C\text{—}C}}\text{—}COOH}$$

(ب) استبدال الكلور بواسطة مجموعة الأيسوبنتيل لا يغير من أوليات المجموعات على ذرة الكربون الكيرالية ويوجد ناتج واحد نشيط ضوئياً ، ولذرتى الكربون الكيراليتين به هيئة R .

$$\underset{(R)}{CH_3CH_2\text{—}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}\text{—}CH_2Cl} + 2Na + \underset{(R)}{ClCH_2\text{—}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\text{—}CH_2CH_3} \longrightarrow CH_3CH_2\text{—}\underset{(R)}{\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}}\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\underset{(R)}{\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}}\text{—}CH_2CH_3$$

(ج) يؤدى الاختزال إلى تكوين مركز كيرالى آخر .

$$(R)\ CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{H}{\underset{OH}{C^*}}\text{—}CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3\text{—}\overset{HO\ H}{\underset{H\ OH}{C^*\text{—}C^*}}\text{—}CH_3\ (RR) \quad + \quad CH_3\text{—}\overset{H\ H}{\underset{HO\ OH}{C^*\text{—}C^*}}\text{—}CH_3\ (SR;\ meso)$$

$$(S)\ CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\overset{OH}{\underset{H}{C^*}}\text{—}CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3\text{—}\overset{H\ H}{\underset{HO\ OH}{C^*\text{—}C^*}}\text{—}CH_3\ (SR;\ meso) \quad + \quad CH_3\text{—}\overset{H\ OH}{\underset{HO\ H}{C^*\text{—}C^*}}\text{—}CH_3\ (SS)$$

وتتكون أنانتيومرات RR ، SS بكميات متساوية لتعطى صورة راسيمية . ولا تتكون صورة ميزو والصورة الراسيمية بكميات متساوية .

(د) اختزال الرابطة الثنائية يجعل C^3 كيرال . ويحدث الاختزال على كل من جانبى رابطة π المستوية ليعطى جزيئات هيئتها R ، وجزيئات هيئتها S عند C^3 . ولا تتكون هذه بكميات متكافئة ، وذلك لوجود ذرة الكربون الكيرالية المجاورة والتى تكون هيئتها S . وبما أن كلا من ذرتى الكيرال فى الناتج متماثلتان تركيبياً ، فإن النواتج تكون تركيب ميزو (RS) ودياستيريومر نشيط ضوئياً (SS) .

$$CH_3CH_2-\overset{H_2C}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C^*}}-CH_2CH_3 \ (S) \xrightarrow{H_2/Ni}$$

$$CH_3CH_2-\overset{H_3C}{\underset{H}{C^*}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C^*}}-CH_2CH_3 \quad 3R,4S \ meso$$

$$CH_3CH_2-\overset{H}{\underset{H_3C}{C^*}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C^*}}-CH_2CH \quad 3S,4S \ active$$

مسألة ٥ — ٢٧ بين ما إذا كانت المركبات التالية تراكيب أريثرو أوثريو .

(أ) CH_3 ; H—C—OH ; H—C—OH ; CH_2CH_3

(ب) H, CH_2CH_3, Br ; Br, H ; COOH

(جـ) CH_2CH_3 ; H, OH ; H, OH ; CH_3

(أ) أريثرو (انظر مسألة ٥ — ٢٢) .

(ب) أريثرو . ويفضل اختيار الأشكال الفراغية ذات الشكل المخسوف . وإذا أديرت أى من ذرتى الكربون الكيراليتين °١٢٠ إلى الشكل الذى تصبح فيه ذرتا البروم مخسوفتين ، فإن ذرتى الهيدروجين تخسف كل منهما الأخرى كذلك ،

H, CH_2CH_3 ; H, COOH ; Br ; Br

(جـ) ثريو ، وإدارة واحدة من ذرات الكربون الكيرالية °٦٠ يخسف ذرات الهيدروجين دون أن يؤثر ذلك فى مجموعات الهيدروكسيل .

مسألة ٥ — ٢٨ يتأكسد الكحول الإثيلى فى وجود أحد الأنزيمات إلى الأسيتالدهيد . وعند أكسدة CH_3CHDOH بنفس الأسلوب، يتم عزل CH_3CHDOH النشيط ضوئياً بعد انتهاء التفاعل . علل ذلك .

• الأنزيم كيرال ، وهو يتسبب فى أكسدة أنانتيومر واحد فقط ، ويعزل الأنانتيومر النشيط ضوئياً والذى لم يتفاعل .

مسألة ٥ — ٢٩ يمكن تحويل جليسرالدهيد إلى حمض لاكتيك بطريقتين كما هو موضح فيما يلى . وتكشف هذه النتائج عن وجود بعض الغموض فى تعيين الهيئة النسبية D ، L . علل ذلك .

CH_3 / H—C—OH / COOH	⟵	CHO / H—C—OH / CH_2OH	⟶	COOH / H—C—OH / CH_3
(R)—(+)—حمض لاكتيك		(D)—(+)—جليسرالدهيد		(S)—(−)—حمض لاكتيك

• لا يوجد هناك تغير فى الروابط المتصلة بذرة الكربون الكيرالية فى كلا الطريقتين . ومن الواضح أن كلا الحمضين يجب أن تكون هيئته الفراغية D ، لأن الجليسر الدهيد الأصل هيئته D ، ولكن ، نظراً لأن التبادل قد تم بين مجموعات CH_3 ، COOH ، فإن حمضى اللاكتيك يجب أن يكونا أنانتيومرين ، وقد ثبت ذلك فعلا ، فواحد منهما (+) والآخر (−) . ويتضح من ذلك أنه فى حالة التحديد الذى لا لبس فيه لكل من D ، L فانه يلزم تحديد نوعية التفاعلات فى التغير الكيميائى . ونظراً لوجود مثل هذا اللبس ، يستخدم نظام R ، S ، ويكون حمض اللاكتيك (+) هو S ، بينما الحمض (−) هو R .

مسألة ٥ — ٣٠ ارسم منحنى الطاقة الكامنة ضد زاوية الدوران للأشكال الفراغية للمركبات التالية (أ) ٢,٢ — ثنائى مثيل بيوتان . (ب) ٢ — مثيل بيوتان . اذكر العوامل التى تسبب وجود فروق فى الطاقة ، ثم وضح الأشكال الفراغية للأنانتيومرات .

• إبدأ بالشكل الفراغى الذى يحتوى على زوج من مجموعات المثيل ذات الوضع المضاد . أكتب الأشكال الفراغية الناتجة فى الدوران المتتابع حول الرابطة المركزية كل ٦٠° .

(أ) كما يتبين من شكل ٥ — ٧ (أ) ، يحتوى تركيب IV على أزواج مخسوفة من مجموعات المثيل وتكون طاقته أعلى ما يمكن . أما التركيبين II ، VI فلهما أعلى طاقة تالية ، وهما أنانتيومران فراغيان فى حين أن الأشكال الفراغية ذات الطاقة الأقل هى I ، III ، V ويحتوى تركيب I على زوجين من مجموعات المثيل المتضادة ، وبذلك تكون طاقته أقل ما يمكن ؛ وهو لاكيرالى وكل من تراكيب III ، V أنانتيومرات فراغية ، وهى تحتوى على زوج من مجموعات المثيل المتضادة وزوج آخر جوش .

(ب) كما يتبين فى شكل ٥ — ٧ (ب) ، ترتب الأشكال الفراغية طبقاً لتناقص طاقتها كما يلى :

١ — IX ، XI ، أنانتيومرات فراغية بها مجموعات مثيل مخسوفة .

٢ — XIII ، تخسف فيه مجموعة المثيل وذرة الهيدروجين بعضهما البعض ، وله مستوى تناسق وهو لاكيرالى .

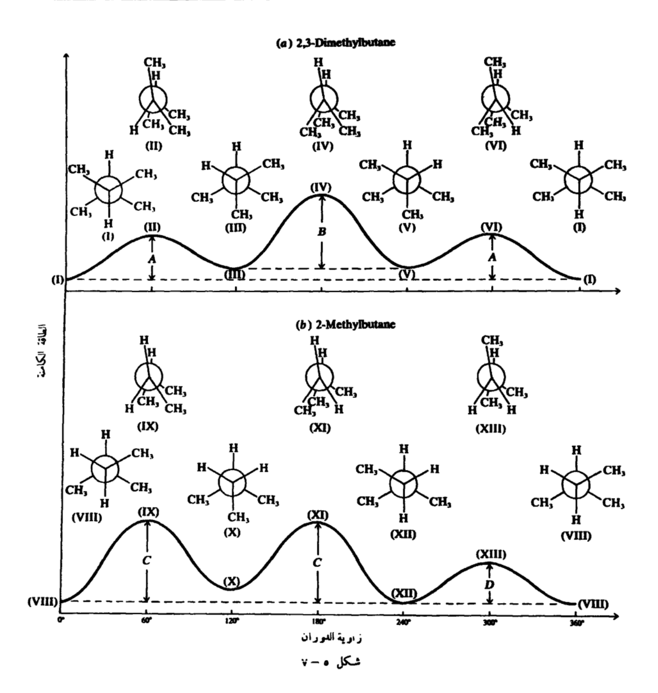
٣ — X ، مجموعات المثيل كلها جوش ، وله مستوى تناسق ، وهو لاكيرالى .

٤ — VIII ، XII ، أنانتيومرات فراغية ، بها زوج من مجموعات المثيل المتضادة .

مسألة ٥ — ٣١ استنتج الصيغة التركيبية لألكين نشيط ضوئياً C_6H_{12} ، يتفاعل مع الهيدروجين ليعطى الكان C_6H_{14} ليس له نشاط ضوئى .

• يحتوى الألكين على مجموعة متصلة بذرة الكربون الكيرالية ، يجب أن تتحد هذه المجموعة مع الهيدروجين لتعطى مجموعة مشابهة لإحدى المجموعات الموجودة أصلا . وينتج عن ذلك فقد الكيرالية

$$CH_3CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^*}}}}-CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$



شكل ٥ — ٧

• مسألة ٥ — ٣٢ ١,٢ — ثنائى برومو إيثان له عزم ازدواج مساو الصفر ، فى حين أن جليكول الإثيلين CH_2OHCH_2OH له عزم ازدواج محسوس . فسر ذلك .

يوجد ١,٢ — ثنائى برومو إيثان فى الصورة المضادة ، بحيث يلغى القطبان $Br \leftarrow\!\!+ C$ بعضهما البعض ، ويكون عزم الازدواج الصافى مساوياً الصفر . وعندما يوجد الجليكول فى الشكل جوش ، تتكون رابطة هيدروجينية داخل جزيئية . وتؤدى هذه الرابطة الهيدروجينية إلى مزيد من الثبات ، وهو وضع لا يوجد فى الشكل الفراغى المضاد .

CH_2OHCH_2OH جوش ، CH_2BrCH_2Br مضاد

مسألة ٥ — ٣٣ استخدم نظرية الأشكال الفراغية لتقييم صلاحية النص التالى « ميزو ٢و٣ — ثنائى برومو بيوتان مركب لاكيرالى ، لأنه يمتلك مستوى تناسق » .

● النص سليم ، ولكن بالنسبة للشكل الفراغى المخسوف عالى الطاقة فقط ، والذى يكون تعداده بالغ الإنخفاض . أما بالنسبة للشكل الفراغى المضاد ، وهو الأكثر ثباتاً ، فان له مركز تناسق بدلا من مستوى تناسق . وعندما نأخذ الشكل الفراغى جوش فى الاعتبار ، فإن هناك عدداً لا نهائياً من الأشكال الفراغية التى تقع بين الشكل المضاد والشكل المخسوف ، وهى جميعاً أنانتيومرات فراغية تكون أعداداً لا نهائية من الصور الراسيمية الفراغية .

مسألة ٥ — ٣٤ رباعى بيوتيل ميثان (الثانوى) له أربعة أيسومرات فراغية نشيطة ضوئياً ، وأيسومر واحد عديم النشاط . اذكر الأيسومرات على ضوء كل من R ، S .

● لكل مجموعة بيوتيل ثانوية ذرة كيرالية يمكن لها أن تكون على هيئة R أو S . وبما أن المجموعات الأربع متكافئة ، فان الترتيب الذى تكتب به هذه التحديدات يصبح غير ذى موضوع ويصبح SRRR هو نفسه RSRR . والاحتمالات هى : RRRR ، RRRS ، RRSS ، SSRR ، SSSR ، SSSS . وتعتبر كل من RRRR ، SSSS ، وكذلك RRRS ، SSSR ، أزواجا أنانتيومرية وهذه هى الأيسومرات الأربعة النشيطة ضوئياً . وتعتبر RRSS صورة مرآوية من SSRR . وهاتان الصورتان متماثلتان ، وبهذا يكون الأيسومر ميزو . وهذا الأيسومر مثال نادر لمركب يصبح لاكيرالياً بسبب احتوائه فقط على محور تناسق غير سليم ، وليس له مستوى أو مركز التناسق .

الفصل السادس

الالـــــكينات Alkenes

٦ ــ ١ التسمية والتركيب

تحتوى الألكينات(الأوليفينات) على الوحدة التركيبية

$$>C=C<$$

وصيغتها العامة C_nH_{2n} . وتعتبر هذه الهيدروكربونات غير المشبعة أيسوميرية مع الألكانات الحلقية المشبعة

$CH_3CH{=}CH_2$ (بروبيلين) $\boxed{C_3H_6}$ H_2C—CH_2 / CH_2 (بروبان حلقى، سيكلوبروبان)

وطبقاً لنظام IUPAC تسمى أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون التى تحتوى على الرابطة الثنائية تبعاً لاسم الألكان المقابل . وتستبدل اللاحقة « آن *ane* » باللاحقة « إين *ene* — » ، وترقم السلسلة بحيث يحدد موضع الرابطة الثنائية باعطاء أقل الأرقام لذرة الكربون الأولى على الرابطة الثنائية .

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$ — ٢ – هكسين

CH_3—$C(CH_3){=}CHCH_3$ — ٣ – مثيل – ٢ – بيوتين

CH_3CH_2—$\overset{3}{C}H(\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2)\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$ — ٣ – إثيل – ١ – هكسين

وهناك قليل من المجموعات الهامة التى لها أسماء خاصة مثل —$H_2C{=}CH$ (فاينيل) ، —$H_2C = CH$—CH_2 (أليل) ، —$CH_3CH = CH$ (بروبينيل) .

مسألة ٦ – ١ اكتب الصيغ الكيميائية لكل من (أ) ٣ – برومو – ٢ – بنتين ، (ب) ٢،٤ – ثنائى مثيل – ٣ – هكسين ، ~~(جـ) ٢،٤،٤ – ثلاثى مثيل – ٢ – بنتين~~ ، (د) ٣ – إثيل سيكلوهكسين .

(أ) $\overset{1}{C}H_3$—$\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}(Br)$—$\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_3$

(ب) $\overset{1}{C}H_3$—$\overset{2}{C}H(CH_3)$—$\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}(CH_3)$—$\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$

(جـ) $\overset{5}{C}H_3$—$\overset{4}{C}(CH_3)_2$—$\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}(CH_3)$—$\overset{1}{C}H_3$

(د) حلقة: $H\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}H$—$\overset{3}{C}H(CH_2CH_3)$—$\overset{4}{C}H_2$—$\overset{5}{C}H_2$—$\overset{6}{C}H_2$

مسألة ٦ — ٢ أذكر أسماء IUPAC ، والصيغ التركيبية لكل من (أ) ثلاثى كلورو إثيلين ، (ب) بيوتيل إثيلين — الثانوى ، (جـ) ثنائى فاينيل إثيلين — المتناسق .

تسمى الألكينات كذلك ، وكأنها مشتقات للأثيلين ، وتظهر وحدة الأثيلين داخل مستطيل .

(أ) $Cl-C(Cl)=C(H)-Cl$ ١,١,٢ — ثلاثى كلورو إثيلين

(ب) $CH_3CH_2CH(CH_3)-CH=CH_2$ ٣ — مثيل — ١ — بنتين

(جـ) $H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$ ١,٣,٥ — هكساترايين

مسألة ٦ — ٣ أذكر اسم IUPAC لكل من :

(أ) $(H_2C)_2CH-CH_2-CH=CH_2$ (حلقة ثلاثية)

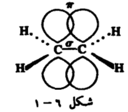
(ب) $CH_3-CH=C(CH_3CHCH_2CH_2CH_3)-CH_2-CH=CH_2$

(جـ) $\overset{10}{C}H_3\overset{9}{C}H_2\overset{8}{C}H_2\overset{7}{C}H_2-\overset{6}{C}H(CH_3)\overset{5}{C}H=\overset{4}{C}(CH_2CH_3)-\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(CH_3)\overset{1}{C}H_3$

(د) حلقة: $CH=CH-CH_2-CH=CH-HC=CH$

● (أ) ٣ — سيكلوبروبيل — ١ — بروبين ، (ب) ٤ — (١ — مثيل بيوتيل) — ١,٤ — هكسـ دايين (لأساس هى السلسلة الطويلة المحتوية على الروابط الثنائية) . (جـ) ٤ — إثيل — ٢,٦ — ثنائى مثيل — ٤ — ديكين . (د) ١,٣,٥ — سيكلوهبتا — ترايين .

تتكون الرابطة الثنائية $C = C$ من رابطة سيجما ورابطة باى لها مستوى متعامد على مستوى الروابط الأحادية σ لكل ذرة كربون (شكل ٦ — ١) ورابطة π أضعف من رابطة سيجما وأكثر منها نشاطاً . ويعطى نشاط رابطة π للألكينات خاصية عدم التشبع ،



شكل ٦ — ١

ولهذا فان الألكينات تدخل فى تفاعلات الإضافة . وتمنع رابطة π الدوران حول الرابطة الثنائية $C = C$ ، وبذلك يكون للألكين الذى يحتوى على مستبدلين مختلفين على كل ذرة فى الرابطة الثنائية ، أيسومرين هندسيين ومثال ذلك وجود اثنين من ٢ — بيوتين .

$H(CH_3)C=C(CH_3)H$ (trans)	$H_3C(H)C=C(H)CH_3$ (cis)
مجموعتا المثيل على جانبين متضادين	مجموعتا المثيل على نفس الجانب
يسمى ترانس —	يسمى سس —

والأيسومرات الهندسية (سس – ترانس) عبارة عن أيسومرات فراغية لأنهما يختلفان في ترتيب المجموعات في الفراغ فقط . وهما دياستيريومرات ولها خواص طبيعية مختلفة (نقطة الغليان ، ونقطة الانصهار . . . الخ) .

ويستخدم الحرف Z بدلا من سس – ترانس ، وإذا كانت المستبدلات ذات الأولوية العليا (جزء ٥ – ٣) على كل ذرة كربون ، تقع على نفس الجانب من الرابطة الثنائية ، في حين يستخدم الحرف E إذا كانت هذه المستبدلات تقع على جانبين متقابلين .

مسألة ٦ – ٤ تنبأ بما يلي (أ) الترتيب الفراغي للإثيلين $H_2C = CH_2$. (ب) الأطوال النسبية للروابط C—C في الإثيلين وفي الإيثان ، (جـ) الأطوال النسبية للروابط C—H في كل من الإثيلين والإيثان وكذلك قوى هذه الروابط .

* (أ) تستخدم ذرات الكربون في الإثيلين أوربتالات sp^2 المهجنة لتكوين ثلاثة روابط σ ثلاثية الزاوية .

ويجب أن تقع روابط σ الخمس في نفس المستوى ، ولهذا فان الإثيلين جزيء مستو ، وجميع الزوايا بين الروابط تكون ١٢٠° تقريباً .

(ب) ذرات الكربون C = C لها أربعة الكترونات فيما بينها ، وهي تستطيع أن تقترب من بعضها البعض أكثر مماتستطيع ذرات الكربون في الرابطة الأحادية C—C التي يفصلها الكترونان فقط ، وبناء على ذلك ، يصبح طول C=C (١٣٤ pm) أقل من طول C—C (١٥٤ pm) .

(جـ) كلما زادت صفة S في الأوربتال المهجن المستخدم بواسطة ذرة الكربون لتكوين رابطة سيجما ، زاد اقتراب الإلكترونات من النواة ، وقل طول رابطة سيجما . وبناء على ذلك ، يكون طول الرابطة C—H في الإثيلين (١٠٨ pm) أقل من طولها في الإيثان (١١٠ pm) ، والرابطة الأقصر هي أيضاً الرابطة الأقوى .

مسألة ٦ – ٥ أي من الألكينات التالية يبدي أيسومرية هندسية ؟ أذكر أسماء هذه الأيسومرات وصيغها التركيبية .

(أ) $CH_3CH_2C(C_2H_5)=C(CH_3)CH_2CH_3$ (ب) $H_2C=C(Cl)CH_3$ (جـ) $C_2H_5CH=CH-CH_2I$ (الصيغة مرسومة مع H على كل من ذرتي الكربون C=C)

(د) $CH_3CH=CH-CH=CH_2$ (هـ) $CH_3CH=CH-CH=CHCH_2CH_3$ (و) $CH_3CH=CH-CH=CHCH_3$

* (أ) لا توجد أيسومرات هندسية لأن إحدى ذرات الكربون في الرابطة الثنائية تتصل بها مجموعتا إثيل .

(ب) لا توجد أيسومرات هندسية ؛ إحدى ذرات الكربون في الرابطة الثنائية تتصل بها ذرتا هيدروجين .

(جـ) له أيسومرات هندسية لأن كل ذرة كربون من ذرات الرابطة الثنائية تتصل بمستبدلين مختلفين :

$CH_3CH_2(H)C=C(H)CH_2I$ (H و CH_2I على جانبين متقابلين)

ترانس أو E – ١ – يودو – ٢ – بنتين

$CH_3CH_2(H)C=C(H)CH_2I$ (CH_3CH_2 و CH_2I على نفس الجانب)

سس أو Z – ١ – يودو – ٢ – بنتين

(د) يوجد أيسومران هندسيان ، لأن واحدة من الروابط الثنائية بها مستبدلان مختلفان

$H_3C(H)C=C(H)CH=CH_2$ (H_3C و $CH=CH_2$ على جانبين متقابلين)

(E) – ١,٣ – بنتا داين (ترانس)

$H_3C(H)C=C(H)CH=CH_2$ (H_3C و $CH=CH_2$ على نفس الجانب)

(Z) – ١,٣ – بنتا داين (سس)

(هـ) كل من الرابطتين الثنائيتين تتحقق فيها الشروط اللازمة لوجود أيسومرات هندسية ، وهناك أربعة دياستيريومرات لمركب ٢و٤ – هبتا داين .

ترانس ، سس أو $(E ، Z)$

سس ، سس أو $(Z ، Z)$

ترانس ، ترانس أو $(E ، E)$

سس ، ترانس أو $(Z ، E)$

لاحظ أن كلا من سس وترانس أو Z ، E مذكورة بنفس الترتيب المرقمة به الروابط .

(و) يوجد فى هذه الحالة ثلاثة أيسومرات فقط ، نظراً لأن كل من سس – ترانس ، وترانس – سس ، يتشابهان فى ترتيبها الهندسى .

ترانس ، ترانس – ٢و٤ هكساداين أو $(E ، E)$ – ٢ ، ٤ – هكساداين

سس ، ترانس – ٢و٤ – هكساداين أو $(Z ، E)$ – ٢و٤ – هكساداين

سس ، سس – ٢و٤ – هكساداين أو $(Z ، Z)$ – ٢و٤ – هكساداين

مسألة ٦ – ٦ أكتب الصيغ التركيبية لكل من أ (E) – ٢ – مثيل – ٣ – هكسين (ترانس) (ب) (S) – ٣ – كلورو – ١ – بنتين ، (جـ) (R) ، (Z) – ٢ – كلورو – ٣ – هبتين (سس)

(أ) (ب) (جـ)

مسألة ٦ – ٧ أذكر الصيغ التركيبية والأسماء النظامية لكل أيسومرات البنتين بما فيها الأيسومرات الفراغية .

• يمكن اشتقاق هذه الأيسومرات بكتابة الهياكل الكربونية أولا لجميع أيسومرات البنتان ثم يتم إدخال الرابطة الثنائية . ويمكن وضع الرابطة الثنائية فى ع – بنتان بطريقتين لتعطى أيسومريز .

$H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3$ — ١ – بنتين

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$ — ٢ – بنتين

وتوجد أيسومرات هندسية لمركب ٢ – بنتين

$CH_3CH=CHCH_2CH_3$ (ترانس)

ترانس . . أو (E) — ٢ — بنتين

$CH_3CH=CHCH_2CH_3$ (سس)

سس — أو (Z) — ٢ — بنتين

ويمكننا الحصول على الأيسوبنتان على ثلاثة الكينات أيسومرية ، ولكن لا يوجد لأى منها أيسومرات هندسية .

$CH_3CH(CH_3)CH=CH_2$

٣ — مثيل — ١ — بيوتين

$CH_3C(CH_3)=CHCH_3$

٢ — مثيل — ٢ — بيوتين

$H_2C=C(CH_3)CH_2CH_3$

٢ — مثيل — ١ — بيوتين

ولا يمكن تكوين ألكين من النيوبنتان

$C(CH_3)_4$

لأن إدخال رابطة ثنائية سيعطى ذرة الكربون الوسطى خمس روابط . ولا يوجد كيرال واحد بين هذه البنتينات الأيسومرية ، ولا يمكن أن تكون الذرات المرتبطة بروابط متعددة مراكز كيرالية .

مسألة ٦ — ٨ كيف تقارن درجات غليان وذوبانية الألكينات مع مثيلتها للالكانات المقابلة ؟

• الألكانات والألكينات لا قطبية ، ولمركباتها المقابلة أوزان جزيئية متماثلة تقريباً . وتقترب درجات غليان الألكينات من درجات غليان الألكانات ، وهى تزيد عنها بحوالى ٢٠° م لكل ذرة كربون . ويذوب كلاهما فى المذيبات اللاقطبية ولكنها لا تذوب فى الماء ، وإن كانت بعض الالكينات ذات الوزن الجزيئى الصغير تذوب بقلة فى الماء بسبب التجاذب بين رابطة π وبين جزيئات الماء

مسألة ٦ — ٩ بين اتجاه عزم الروابط المفردة ، والعزم النهائى للجزئ فى كل من (أ) ١،١ — ثنائى كلورو إثيلين ، (ب) سس — ، وترانس — ١،٢ ثنائى كلورو إثيلين .

• يبين العزم المفرد بأسهم على الروابط بين كل من C ، Cl . ويمثل العزم الكلى للجزئ بسهم ينصف الزاوية بين ذرتى الكلور . وليس لعزم روابط C—H أهمية تذكر ، ولا تؤخذ فى الاعتبار .

(أ) $Cl_2C=CH_2$

(ب) $ClHC=CHCl$ ترانس ، سس

ويتساوى عزم كل من C—Cl ويتضادان فى الاتجاه فى أيسومر الترانس، ولهذا فهى تلغى بعضها بعضاً ويصبح العزم القطبى لأيسومر الترانس مساوياً للصفر .

مسألة ٦ — ١٠ كيف يمكن استخدام حرارة الاحتراق فى مقارنة الخلاف فى ثبات الأيسومرات الهندسية للألكينات ؟

• يبين الثبات الديناميكى الحرارى للهيدروكربونات الأيسومرية بحرقها إلى CO_2 ، H_2O ، ثم مقارنة الحرارة المنطلقة لكل جرام جزئ (احتراقΔH —) . وتكون (ΔH—) أصغر ما يمكن بالنسبة للأيسومر الأكثر ثباتاً . والترانس الكينات أصغر

هذه القيم ، وهى بهذا أكثر ثباتاً من أيسومرات السس . ويؤيد ذلك التحول الطارد للحرارة (ΔH سالبة) لأيسومرات السس إلى الترانس بواسطة الضوء فوق البنفسجى وبعض الكواشف الكيميائية .

وتكون طاقة أيسومر السس أعلى ما يمكن بسبب التنافر بين مجموعات الألكيل الموجودة على نفس الجانب من الرابطة الثنائية ، وهو أكبر من التنافر بين مجموعة الكيل وذرة هيدروجين فى أيسومر الترانس . ويكون هذا التنافر أكبر فى حالة مجموعات الألكيل الكبيرة التى تسبب فروقا أكبر فى الطاقة بين الأيسومرات المتنسية .

مسألة ٦ — ١١ اقترح ميكانيكية لتفسير التحول المتبادل بين أيسومرات السس والترانس بواسطة الإشعاع الكهرومغنطيسى ذى الطول الموجى الأقل من ٣٠٠ nm (نانومترات) .

• أنظر مسألة ٢ — ٤١ . الجزئ المستثار يكون شكله الفراغى الغالب كما هو موضح . وتؤدى عودة الألكترون المستثار فى هذا الشكل الفراغى إلى الحالة الأساسية لرابطة π ← إلى تكوين خليط من الأيسومرات المتنسية .

$$\mathrm{R(R)C{=}C} \underset{-energy}{\overset{+energy}{\rightleftharpoons}} \mathrm{R\dot{C}{-}\dot{C}R} \underset{+energy}{\overset{-energy}{\rightleftharpoons}} \mathrm{RC{=}CR}$$

٦ — ٢ تحضير الالكينات

يعتبر تكسير هيدروكربونات البترول المصدر الرئيسى للألكينات التجارية .

(أ) $$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{Pt\ or\ Pd} -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + H_2$$ (عملية خاصة بالصناعة)

وتحضر معظم الألكينات فى المعمل بتفاعلات إزالة — بيتا .

(ب) $$B\colon^- + -\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + B{:}H + X^-$$ (إزالة الحمض الهالوجينى)

وغالباً ما تستعمل KOH فى الإيثانول كمصدر القاعدة $B\colon^-$ وهى فى هذه الحالة $C_2H_5O^-$

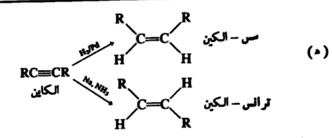
(ج) $$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{acid} -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + \text{ماء}$$ (نزع الماء)

(د) $$Mg\ (or\ Zn) + -\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + MgBr_2\ (or\ ZnBr_2)$$ (نزع الهالوجين)

وفى كل من تفاعلات إزالة الماء وإزالة الهالوجين ، يكون الترتيب المفضل لنزع ذرة هيدروجين هو ٣° > ٢° > ١° (قاعدة سايتزف Saytzeff rule) . ويمكن القول « أن الفقير يزداد فقراً » وذلك لأنه كلما زاد عدد مجموعات R على الرابطة الثنائية C = C زاد ثبات الألكين ، ويتناقص ثبات الألكينات كلما قلت درجة الاستبدال بمجموعة R كما يلى :

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CRH > R_2C{=}CH_2, \quad RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

ويمكن كذلك اختزال الالكاينات اختزالا جزئياً إلى الألكينات



مسألة ٦ – ١٢ أذكر الصيغ التركيبية للألكينات المتكونة عند إزالة حمض الهيدروبروميك من بروميدات الألكيل التالية ، وضع خطا تحت الناتج الرئيسى من كل تفاعل : (أ) ١ – بروموبيوتان (ب) ٢ – بروموبيوتان ، (جـ) ٣ – بروموبنتان ، ، (د) ٢ – برومو – ٢ – مثيل بنتان ، (هـ) ٣ – برومو – ٢ – مثيل بنتان ، (و) ٣ – برومو – ٣،٢ – ثنائى مثيل بنتان .

• يزال البروم مع ذرة هيدروجين من ذرة الكربون المجاورة

(أ) $H_2C(Br)\text{—}CH(H')CH_2CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CHCH_2CH_3$ (ذرة هيدروجين مجاورة واحدة ، ناتج واحد فقط)

(ب) $H_2C(H')\text{—}CH(Br)CH(H^2)CH_3 \longrightarrow \underset{(-H')}{H_2C{=}CHCH_2CH_3} + \underset{(-H^2)\ \text{di-R-substituted}}{cis\text{- and } \underline{trans\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3}}$

(جـ) $CH_3CH(H')CH(Br)CH(H')CH_3 \longrightarrow cis\text{- and } \underline{trans\text{-}CH_3CH{=}CHCH_2CH_3}$ (ذرات الهيدروجين المجاورة متكافئة)

(د) $H_2C(H')\text{—}C(CH_2H')(Br)\text{—}CH(H^2)CH_2CH_3 \longrightarrow \underset{(-H')}{H_2C{=}C(CH_3)\text{—}CH_2CH_2CH_3} \text{ and } \underset{(-H^2)}{\underline{CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_3}}$

(هـ) $(CH_3)_2C(H')\text{—}CH(Br)CH(H^2)CH_3 \longrightarrow \underset{(-H')\ \text{tri-R-substituted}}{\underline{(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3}} + \underset{(-H^2)\ \text{di-R-substituted}}{cis\text{- and } trans\text{-}(CH_3)_2CHCH{=}CHCH_3}$

(و) $CH_3CH(H')\text{—}C(CH_2H^2)(Br)\text{—}C(H^3)(CH_3)_2 \longrightarrow \underset{(-H')\ \text{tri-R-alkene}}{cis\text{- and } trans\text{-}CH_3CH{=}C(CH_3)CH(CH_3)_2}$

$+ \underset{(-H^3)\ \text{tetra-R-alkene}}{\underline{CH_3CH_2C(CH_3){=}C(CH_3)_2}} + \underset{(-H^2)\ \text{di-R-alkene}}{CH_3CH_2\text{—}C({=}CH_2)\text{—}CH(CH_3)_2}$

مسألة ٦ – ١٣ (أ) اقترح ميكانيكية لنزع الماء من $CH_3CHOHCH_3$ تتم عن طريق تكون أيون كربونيوم وسيط . عين دور الحمض كحافز آخذا فى الاعتبار أن ذرة الأكسجين فى ROH موقع قاعدى مثل ذرة الأكسجين فى H_2O . (ب) استخدم الحالات الانتقالية لتفسير ترتيب نشاط ROH : ٣° > ٢° > ١° .

(أ)

$$\text{Step 1}\quad \underset{\text{Base}_1}{CH_3CH(\ddot{O}H)CH_2H} + \underset{\text{Acid}_2}{H_2SO_4} \xrightleftharpoons{\text{fast}} \underset{\text{Acid}_1}{CH_3CH(H{:}\overset{+}{\ddot{O}}H)CH_2H} + \underset{\text{Base}_2}{HSO_4^-}$$

أيون أونيوم

$$\text{Step 2}\quad CH_3\underset{H_2\overset{+}{O}}{C}-\underset{H}{C}H_2 \xrightarrow{\text{slow}} \underset{\text{an onium ion}}{CH_3\overset{+}{C}H\underset{H}{C}H_2} + H_2O$$ خطوة ٢

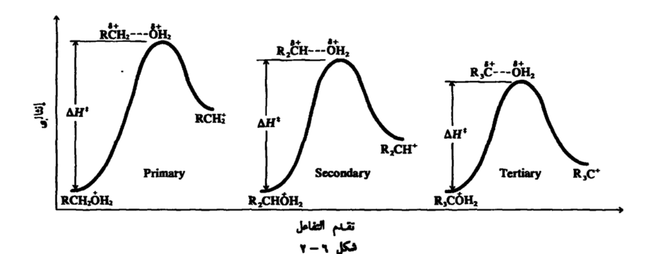
أيون ثانى مثيل كربونيوم
(كاتيـون أيسوبروبيل)

$$\text{Step 3}\quad \underset{\substack{\textit{very strong}\\ \text{Acid}_1}}{CH_3\overset{+}{C}H-\underset{H}{C}H_2} + \underset{\text{Base}_2}{HSO_4^-} \xrightarrow{\text{fast}} \underset{\text{Base}_1}{CH_3CH{=}CH_2} + \underset{\text{Acid}_2}{H_2SO_4}$$ خطوة ٣

ويمكن أن يسلك جزئ من الكحول كقاعدة بدلا من HSO_4^- ، فى خطوة ٣ ليعطى ROH_2^+ .

يستخدم المصطلح أيون الكربونيوم لوصف هذا النوع من الأيونات ، ولكن تسمية أيونات الكربونيوم بأسمائها الخاصة . تتبع نظامين . وعند تسمية أيون الكربونيوم ، يطلق على ذرة الكربون الموجبة أيون الكربونيوم ، ثم ترفق بها أسماء المجموعات التى ترتبط بها ، أما عند تسمية الكاتيون فيستخدم إسم المجموعة المقابلة الأصلية . وهكذا يمكن تسمية $CH_3CH_2^+$ ، $(CH_3)_2CH^+$ أما مثيل أو ثانى مثيل الكربونيوم وإما كاتيون الإثيل أو كاتيون الأيسوبروبيل على الترتيب ، وغالباً ما يستخدم نظام الكاتيون لمنع حدوث أى لبس .

(ب) يعكس ترتيب نشاط الكحولات ترتيب الثبات بالنسبة لأيون الكربونيوم المبدئ (٣°> ٢°>١°) فى الحالة الإنتقالية للخطوة ٢ ، وهى الخطوة المحددة للمعدل .



شكل ٦ – ٢

مسألة ٦ – ١٤ فسر كيف أن نزع الماء من (أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ يعطى أساساً $CH_3CH{=}CHCH_3$ بدلا من $CH_3CH_2CH = CH_2$ (ب) $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ يعطى أساساً $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

• (أ) أيون الكربونيوم (R^+) المتكون فى تفاعل مشابه للخطوة الثانية فى مسألة ٦ – ١٣ (أ) ، عبارة عن ١° ، وهو يتعدل إلى R_2CH^+ ٢° ، الأكثر ثباتاً ، بانتقال هيدريد 'hydride shift' (مبين على هيئة : $\sim H$ وتهاجر الهيدروجين حاملة معها زوج الكترونات الارتباط) .

$$CH_3CH_2\overset{H}{\underset{\underset{\text{(H)}}{|}}{C}}-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{\sim H:} CH_3CH_2\overset{H}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}CH_2 \xrightarrow[-H^+]{+ROH} CH_3CH{=}CHCH_3 + R\overset{+}{O}H_2$$

$1°\ RCH_2^+$ (كاتيون ع — بيوتيل) — $2°\ R_2CH^+$ (كاتيون البيوتيل الثانوى)

(ب) يحدث انتقال لمجموعة ميثيل فى كاتيون ٢° R_2CH^+ (CH_3 :ـــ) ليعطى R_3C^+ ٣° ، الأكثر ثباتاً .

$$(CH_3)_2\underset{\underset{\text{(}\bar{C}H_3\text{)}}{|}}{C}-\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow{\sim :CH_3} (CH_3)_2\overset{+}{C}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_3 \xrightarrow[-H^+]{+ROH} (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + R\overset{+}{O}H_2$$

$2°\ R_2CH^+$ كاتيون ٣,٣ — ثنائى ميثيل — ٢ — بيوتيل

$3°\ R_3C^+$ كاتيون ٢,٣ — ثنائى ميثيل — ٢ — بيوتيل

التفاعلات التى تسرى عن طريق أيونات الكربونيوم معرضة دائماً لتفاعلات التعدل :

مسألة ٦ — ١٥ أذكر الصيغ التركيبية للمركبات المتكونة عند نزع الماء من الكحولات التالية ، وضع خطاً تحت الناتج الرئيسى .

(أ) $CH_3-\overset{H_3C}{\underset{HO}{C}}-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$ (ب) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2OH$

• (أ) $\underline{CH_3-\overset{CH_3}{C}{=}\underset{CH_3}{C}-CH_3} + H_2C{=}\overset{CH_3}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$

الناتج الرئيسى به عدد من مجموعات الألكيل على ذرات الكربون غير المشبعة

(ب) لا يمكن نزع الماء من كحول النيوبنتيل ليعطى الكين دون حدوث تعدل ، وذلك لعدم وجود ذرات هيدروجين على ذرة الكربون المجاورة (بيتا) . ويتعدل كاتيون النيوبنتيل ١° RCH_2^+ إلى الكاتيون ٣° R_3C^+ ، الأكثر ثباتاً ، بواسطة انتقال ميثيل CH_3 : ، يتبعه فقد بروتون H^+ .

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{\beta}{C}}}-\overset{\alpha}{C}H_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{\text{(CH}_3\text{)}}{\overset{\beta}{C}}}-\overset{\alpha}{C}H_2^+ \xrightarrow{\sim :CH_3} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{+}{C}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H^+}$$

$1°\ RCH_2^+$ $3°\ R_3C^+$

$$\underline{CH_3\overset{CH_3}{C}{=}CHCH_3} + CH_2{=}\overset{CH_3}{C}CH_2CH_3$$

مسألة ٦ — ١٦ ضع أرقاماً من ١ للأقل إلى ٣ للأعلى لبيان السهولة النسبية لنزع الماء ، ثم علل السبب فى اختيارك .

(أ) $CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2CH_2OH$ (ب) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}-CH_2CH_3$ (جـ) $CH_3\overset{CH_3}{C}H-\underset{OH}{CH}-CH_3$

• (أ) ١ ، (ب) ٣ ، (جـ) ٢ . وتعتمد سهولة نزع الماء على السهولة النسبية لتكون R^+ التى تعتمد كذلك على ثبات هذا الكاتيون ، وهى أكبر ما يمكن للكحول ٣° (ب) وأقل ما يمكن للكحول ١° (أ) .

مسألة ٦ — ١٧ أذكر الصيغ التركيبية للمواد المتفاعلة التى تعطى ٢ — بيوتين عند معاملتها بالكواشف التالية : (أ) حمض الكبريتيك المركز الساخن ، (ب) KOH الكحولية (جـ) تراب الزنك والكحول (د) هيدروجين وحافز .

(أ) ٢ $CH_3CHOHCH_2CH_3$، (ب) $CH_3CHBrCH_2CH_3$، (جـ) $CH_3CHBrCHBrCH_3$، (د) $CH_3C{\equiv}CCH_3$.

مسألة ٦ – ١٨ : اكتب الصيغ التركيبية واسم المركب العضوى الأساسى الذى يتكون فى التفاعلات الآتية :

(أ) $CH_3C(CH_3)ClCH_2CH_3 + \text{alc. KOH} \longrightarrow$

(ب) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + BF_3\text{, heat} \longrightarrow$

(جـ) $H_2C(CH_2{-}CH_2)CH_2(CHBrCHBr)$ (حلقة) $+ \text{Zn in alcohol} \longrightarrow$

(د) $CH_3{-}C(CH_3)(Br){-}CH_3 + CH_3COO^- \longrightarrow$

●

(أ) ٢ – مثيل – ٢ – بيوتين $CH_3C(CH_3){=}CHCH_3$ (ب) ١ ر٣ – بيوتادايين $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

(جـ) سيكلو هكسين $H_2C(CH_2{-}CH_2)CH_2(CH{=}CH)$ (حلقة) (د) أيسوبيوتيلين $CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$

٦ – ٣ الخواص الكيميائية للألكينات

تدخل الألكينات فى تفاعلات الإضافة عند الرابطة الثنائية . وتمثل الكترونات π فى الألكينات موقعاً نيوكليوفيليا ، وهى تتفاعل مع الألكتروفيلات عن طريق ثلاث ميكانيكيات (أنظر مسألة ٣ – ٣٥) .

$$>C{=}C< + E{:}Nu \longrightarrow >C(E){-}\overset{+}{C}< + {:}Nu^- \longrightarrow >C(E){-}C(Nu)< \quad \text{(أيونى)}$$

وسيط R^+

$$E\cdot + >C{=}C< \longrightarrow >C(E){-}\dot{C}< + E{:}E \longrightarrow >C(E){-}C(E)< + E\cdot \quad \text{(شق حر)}$$

وسيط $R\cdot$

$$RCH{=}CHR + E{-}Nu \longrightarrow \left[\begin{array}{c} RCH{=}CHR \\ \vdots \quad \vdots \\ E{-}{-}Nu \end{array}\right]^{\ddagger} \longrightarrow RCH(E){-}CHR(Nu) \quad \text{(حلق ، خطوة واحدة ، نادرة)}$$

حالة انتقالية

التحول إلى الكانات :

$$RCH{=}CHR + H_2 \xrightarrow{Pt, Pd\ or\ Ni} RCH_2CH_2R \quad \text{(حفز غير متجانس)}$$

وتبين المعدلات النسبية الهدرجة

$$H_2C{=}CH_2 > RCH{=}CH_2 > R_2C{=}CH_2,\quad RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2$$

أن المعدل يقل بالإعاقة الفراغية .

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[\text{from } B_2H_6]{[BH_3]} \underset{\text{H}\qquad \text{BH}_2}{RCH{-}CHR} \xrightarrow{CH_3COOH} RCH_2CH_2R \quad \text{متجانس}$$

الكيل بوران

$$H_2\ddot{N}\ddot{N}H_2 \xrightarrow[Cu^{2+}]{H_2O_2} [H\ddot{N}{=}\ddot{N}H] \xrightarrow{+RCH{=}CHR} \left[R{-}\overset{H\;\;H}{C{=}C}{-}R \cdots H\;H \cdots N{\equiv}N\right]^{\ddagger} \longrightarrow RCH_2CH_2R + :N{\equiv}N:$$

هيدرازين ثنائي أميد حالة انتقالية

مسألة ٦ – ١٩ : إذا أعطيت حرارات الهدرجة التالية $-\Delta H_h$ بوحدات $kJ\ mol^{-1}$:

١ – بنتين ، ١٢٦ ؛ سس – ٢ – بنتين ، ١٢٠ ؛ ترانس – ٢ – بنتين ، ١١٥ . (أ) استخدم منحنى الا ثنالى لاشتقاق تعميمين متعلقين بالثبات النسبي للألكينات . (ب) هل تساعد ΔH_h للمركب ٢ – مثيل – ٢ – بيوتين في وضع هذه التعميمات ؟ (جـ) حرارات الاحتراق المقابلة $-\Delta H_c$ هي : ٣٣٧٦ ، ٣٣٦٩ ، ٣٣٦٥ $kJmol^{-1}$ ، فهل تتمشى هذه القيم مع التعميمات التي وضعتها في (أ) ؟ (د) هل تساعد ΔH_c للمركب ٢ – مثيل – ٢ – بنتين في هذه المقارنة ؟ (هـ) اقترح قيمة نسبية للدالة ΔH_c للمركب ٢ – مثيل – ٢ – بيوتين .

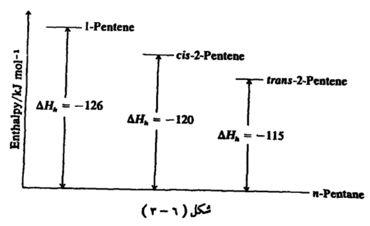
• (أ) أنظر شكل ٦ – ٣ ، كلما قلت قيمة ΔH_h زاد ثبات الألكين . (١) الألكين الذي يوجد به عدد أكبر من مجموعات الألكيل على الرابطة الثنائية ، هو الأكثر ثباتاً : ٢ بنتين> ١ – بنتين . (٢) عادة ما يكون أيسومر الترانس أكثر ثباتاً من أيسومر السس . وتوجد مجموعات الألكيل الضخمة في أوضاع شبه متضادة في أيسومر الترانس ، وفي أوضاع شبه محسوفة في أيسومر السس .

(ب) لا . والألكينات التي تجرى مقارنتها يجب أن تعطى نفس الناتج عند الهدرجة .

(جـ) نعم . مرة أخرى ، تعني القيمة العالية أن الأيسومر أقل ثباتاً .

(د) نعم . تعطى جميع الأيسومرات الأربعة عند احتراقها نفس النواتج H_2O ، CO_2 .

(هـ) أقل من ٣٣٦٥ $kJ\ mol^{-1}$ ، لأن هذا الأيسومر عبارة عن الكيل ثلاثي الاستبدال ، في حين أن ٢ – بنتين ثنائي الاستبدال .



شكل (٦ – ٣)

٦ ــ ٤ تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية القطبية

يوضح جدول ٦ – ١ نتائج الإضافة الألكتروفيلية للكواشف القطبية إلى الأثيلين

جدول ٦ – ١

الكاشف		الناتج	
الإسم	التركيب	الإسم	التركيب
هالوجينات (Cl_2 ، Br_2 فقط)	$X:X$	ثنائي هاليد الأثيلين	CH_2XCH_2X
أحماض هاليد الهيدروجين	$\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{X}$	هاليد أثيل	CH_3CH_2X
أحماض هيبوهالوجينية	$\overset{\delta+}{X}:\overset{\delta-}{O}H$	أثيلين هالوهيدرين	CH_2XCH_2OH
حمض كبريتيك (بارد)	$\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{O}SO_2OH$	كبريتات أثيل هيدروجينية	$CH_3CH_2OSO_3H$
ماء (مخفف H_3O^+)	$\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{O}H$	كحول أثيل	CH_3CH_2OH
بوران	$H_2\overset{\delta+}{B}:\overset{\delta-}{H}$	اثيل بوران	$[CH_3CH_2BH_2] \rightarrow (CH_3CH_2)_3B$
حمض فوق أكسى فورميك	$H:\overset{\delta+}{O}—\overset{\delta-}{O}\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}H$	جليكول أثيلين	$CH_2OHCH_2O\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}H \xrightarrow{H^+} CH_2OHCH_2OH$

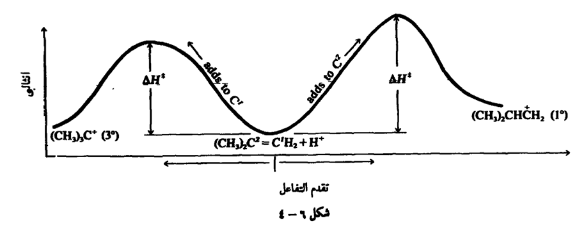
مسألة ٦ ــ ٢٠ وضح الكيمياء الفراغية للإضافة الحفزية غير المتجانسة للهيدروجين ، إذا علم أن ترانس $CH_3CBr{=}CBrCH_3$ يعطى راسيم $CH_3CHBrCHBrCH_3$ ، فى حين يعطى أيسومر السس مركب الميزو .

•

تمتز ذرات الهيدروجين على سطح الحافز الصلب ، وتضيف من جانب واحد (سس) إلى رابطة π للألكين الممتز .

مسألة ٦ — ٢١ الكواشف القطبية غير المتناسقة مثل HX تضيف إلى الألكينات غير المتناسقة مثل البروبين طبقاً لقاعدة مركونيكوف Markovnikov's rule' : يضيف الجزء الموجب مثل H فى HX ، إلى ذرة الكربون التى تحمل عدد أكبر من ذرات الهيدروجين (الغنى يصبح أكثر غنى) . فسر ذلك على ضوء ثبات الكاتيون الوسيط .

• الكاتيون الأكثر ثباتاً (٣° > ٢° > ١°) له $\Delta H^{\ddagger}$ أقل بالنسبة للحالة الانتقالية ، ويتكون بسرعة أكبر (شكل ٦ — ٤) .



شكل ٦ — ٤

مسألة ٦ — ٢٢ اذكر الصيغة التركيبية للناتج العضوى المتكون من تفاعل $CH_3CH = CH_2$ مع كل من : (أ) Br_2 ، (ب) HI (جـ) BrOH ، (د) H_2O فى حمض (هـ) H_2SO_4 بارد ، (و) BH_3 من B_2H_6 ، (ز) حمض فوق الفورميك HCOOH ، H_2O_2.

• الجزء الموجب (δ+) من المادة المضافة عبارة عن الكتروفيل (E^+) الذى يكون $CH_3\overset{+}{C}HCH_2E$ بدلا من $CH_3CHE\overset{+}{C}H_2$. توضح E^+ داخل مربع ؛ Nu^- داخل دائرة .

(أ) $CH_3—CH(Br)—CH_2(Br)$ (ب) $CH_3—CH(I)—CH_2(H)$ (جـ) $CH_3—CH(OH)—CH_2(Br)$ (د) $CH_3—CH(OH)—CH_2(H)$

(هـ) $CH_3—CH(HO_3SO)—CH_2(H)$ (و) $[CH_3—CH(H)—CH_2(BH_2)] \xrightarrow{2CH_3CH=CH_2} (CH_3CH_2CH_2)_3B$ (ز) $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$

(تنسيق مضاد لمركونيكوف ، وعند غياب مجموعات الكيلية ضخمة تضيف جميع ذرات الهيدروجين فى BH_3 لتعطى ثلاثى الكيل بوران)

مسألة ٦ — ٢٣ (أ) ماهو المبدأ الذى يستخدم لتفسير الميكانيكيات المماثلة لنزع الماء من الكحولات وهيدرة الألكينات ؟
(ب) ماهى الظروف التى تساعد على تفاعلات نزع الماء بدلا من تفاعلات الهيدرة ؟

• (أ) مبدأ الانعكاسية الميكروسكوبية ، الذى يصف ميكانيكيات مماثلة للتفاعلات الطردية والعكسية عندما يكون التفاعل انعكاسياً .

$$RCH_2CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCH{=}CH_2 + H_2O$$

(ب) انخفاض تركيز الماء وارتفاع درجة الحرارة يعملان على تكوين الألكين، لأن الألكين المتطاير يتقطر خارج مخلوط التفاعل،

ويؤدى إلى تغير الاتزان . وتحدث هيدرة الألكينات عند درجات الحرارة المنخفضة ، ومع الأحماض المخففة التى تقدم تركيزاً عاليا من الماء كمادة داخلة فى التفاعل .

مسألة ٦ – ٢٤ لماذا تستخدم أحماض هاليدات الهيدروجين الغازية الجافة ، وليس محاليلها المائية لتحضير هاليدات الكيل من الألكينات ؟

• هاليدات الهيدروجين الغازية أحماض أقوى ، والكتروفيلات أفضل من H_3O^+ المتكون فى محاليلها المائية . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الماء ، وهو نيوكليوفيل ، يستطيع أن يتفاعل مع R^+ ليعطى كحول .

مسألة ٦ – ٢٥ يذوب غاز الأيسوبيوتيلين فى ٦٣٪ H_2SO_4 ليعطى مادة صلبة بيضاء متميعة وعند تخفيف محلول H_2SO_4 بالماء ثم تسخينه ، يكون المركب العضوى الناتج عبارة عن سائل يغلى عند ٨٣°م . فسر ذلك .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_2}{C}} + \overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{O}SO_3H \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OSO_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH + H_2SO_4$$

أيسوبيوتيلين — كبريتات البيوتيل الثلاثى الهيدروجينية (استر نشيط لحمض الكبريتيك ، مادة صلبة بيضاء) — كحول بيوتيل ثلاثى (٨٣°م)

مسألة ٦ – ٢٦ رتب الألكينات التالية تبعاً للزيادة فى فاعليتها عند إضافة الأحماض الهيدروهالوجينية

(أ) $H_2C = HC_2$ ، (ب) $(CH_3)_2C = CH_2$ ، (جـ) $CH_3CH = CHCH_3$.

• تتعلق الفعالية النسبية بثبات الكاتيونات الوسيطة R^+ . ويكون الأيسوبيوتيلين (ب) أكثرها نشاطاً لأنه يكون ٣° $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3$ ، والثانى فى الفعالية هو ٢ – بيوتيلين (جـ) الذى يكون ٢° $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$. أما الأثيلين فيكون ١° $CH_3\overset{+}{C}H_2$ ، وهو أقلها فاعلية . ويكون الترتيب بالنسبة لزيادة الفعالية هو (أ) < (جـ) < (ب) .

مسألة ٦ – ٢٧ تعطى إضافة HBr إلى بعض الألكينات خليطاً من هاليدات الألكيل المتوقعة كما تعطى أيسومر عن طريق التعدل . اذكر ميكانيكية تكوين النواتج وتراكيبها عند تفاعل HBr مع (أ) ٣ – مثيل – ١ – بيوتين ، (ب) ٣ر٣ – ثنائى مثيل – ١ – بيوتين .

• مهما كانت طريقة تكوين R^+ ، فإنه يستطيع أن يدخل فى انتقال هيدريد H : أو انتقال مثيل CH_3 : (أو أى مجموعة الكيل أخرى) ، ليعطى R'^+ أكثر ثباتاً .

(أ)

$$H_2C{=}CH\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{+}{C}H-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \ (2^\circ) \xrightarrow{Br^-} CH_3CHBr\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

٢ – برومو – ٣ – مثيل بيوتان

$$CH_3-\underset{+}{C}H-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\sim H} CH_3CH_2-\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \ (3^\circ) \xrightarrow{Br^-} CH_3CH_2-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

٢ – برومو – ٢ – مثيل بيوتان

(ب)

$$H_2C{=}CH{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 \ (2°) \xrightarrow{Br^-} CH_3{-}CH(Br){-}C(CH_3)_2{-}CH_3$$

٣ – برومو – ٢ر٢ – ثنائي مثيل بيوتان

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 \xrightarrow{\sim :CH_3} CH_3{-}CH(CH_3){-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_3 \ (3°) \xrightarrow{Br^-} CH_3CH(CH_3){-}C(Br)(CH_3){-}CH_3$$

٢ – برومو – ٢ر٣ – ثنائي مثيل بيوتان

مسألة ٦ – ٢٨ قارن وفسر المعدلات النسبية للإضافة إلى الألكينات (الفعالية) لكل من HCl ، HBr ، HI .

• تعتمد الفعالية النسبية على قدرة HX لمنح البروتون H^+ (الحمضية) لتكوين R^+ في الخطوة الأولى المحددة للمعدل . وترتيب الفعالية والحمضية هو HCl < HBr < HI .

مسألة ٦ – ٢٩ (أ) ما الذي تدل عليه كل من الملاحظات التالية عن ميكانيكية إضافة البروم إلى الكين ؟ (i) في وجود ملح Cl^- ، يمكن عزل بعض من برومو كلوروالكان – المجاور بالإضافة إلى ثنائي البروميد – المجاور ، بينما لا يتكون ثنائي الكلوريد . (ii) عند استخدام سس – ٢ – بيوتين ، يتكون راسيم – ٢ر٣ – ثنائي بروموبيوتان فقط . (iii) عند استخدام ترانس – ٢ – بيوتين ينتج ميزو – ٢ و ٣ – ثنائي بروموبيوتان . (ب) اذكر ميكانيكية تتمشى مع هذه الملاحظات .

• (أ) (i) يضيف البروم في خطوتين . إذا أضيف Br_2 في خطوة واحدة فلا يتكون برومو كلورو الكان . وبالإضافة إلى ذلك يجب أن تشمل الخطوة الأولى إضافة الكتروفيل (Br^+ من Br_2) ويلي ذلك إضافة نيوكليوفيل الذي قد يكون Br^- أو Cl^- . ويوضح هذا السبب في احتواء النواتج على ذرة بروم واحدة على الأقل . (ii) تضيف ذرة بروم فوق مستوى الرابطة الثنائية ، وتضيف الذرة الأخرى من اتجاه أسفل المستوى . وتعرف هذه الإضافة بالإضافة المضادة (ترانس) . وبما أن Br^+ يمكن أن يضيف من الناحية العليا لأي من ذرات الكربون ، لذلك ينتج خليطاً راسيمياً .

سس $\xrightarrow{Br_2}$ خليط راسيمي

(iii) وهذا مما يعزز الإضافة المضادة .

ترانس $\xrightarrow{Br_2}$ ميزو

والتفاعل نوعي من الناحية الفراغية ، لأن الأيسومرات الفراغية المختلفة تعطى نواتج مختلفة فراغياً ، ومثال ذلك ، سس ← راسيم ، ترانس ← ميزو . ونظراً لهذه النوعية الفراغية فإن الوسيط لا يمكن أن يكون أيون الكربونيوم الحر $[CH_3CHBr\overset{+}{C}HCH_3]$. ويتكون نفس أيون الكربونيوم من كل من سس وترانس – ٢ – بيوتين ، مما يجعل توزيع النواتج من كلا المادتين المتفاعلتين متماثلا .

(ب) لتفسير النوعية الفراغية يستبدل أيون الكربونيوم المفتوح بأيون حلقي به معبر يتصل فيه Br^+ جزئياً بكل من ذرتي الكربون (أيون برومونيوم 'bromonium ion') . وبهذه الطريقة يمكن الاحتفاظ بالفروق الكيميائية الفراغية للمواد الابتدائية في المركب الوسيط . ويقوم النيوكليوفيل في الخطوة الثانية بمهاجمة الجانب المضاد لمجموعة المعبر ، ليعطى ناتج الإضافة المضاد .

(ميزو) (٢S ، ٣R) — ٢ر٣ — ثنائي بروموبيوتان

ترانس — أيون برومونيوم — (at C^3) — (at C^2) — (identical)

(ميزو) (٢R ، ٣S) — ٢ر٣ — ثنائي بروموبيوتان

مسألة ٦ — ٣٠ (أ) وضح الكيمياء الفراغية لتكوين الجليكول بواسطة حمض فوق الفورميك (HCO_3H) ، إذا كان سس — ٢ — بيوتين يعطى جليكول راسيمى ، ويعطى ترانس — ٢ — بيوتين شكل ميزو . (ب) أقترح ميكانيكية لذلك .

• (أ) التفاعل إضافة مضادة ذات نوعية فراغية تشبه حالة إضافة Br_2 .

(ب)

a protonated epoxide — C^1 attack — C^2 attack — H_2O, H^+

Racemate

Racemate

مسألة ٦ — ٣١ وضح الكيمياء الفراغية لتكوين الجليكول بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم المائي البارد ، إذا كان سس — ٢ — بيوتين يعطى جليكول — ميزو ، ويعطى ترانس — ٢ — بيوتين المخلوط الراسيمى .

• التفاعل مضادة من جانب واحد (سس) ذات نوعية فراغية لأن كلا من مجموعتي OH ترتبط من نفس الجانب .

سس – ٢ – بيوتين $\xrightarrow[\text{syn addition}]{KMnO_4}$ جليكول – ميزو

ترانس – ٢ – بيوتين + $[MnO_4]^-$ ⟶ وسيط حلقي: هجوم من أعلى + هجوم من أسفل $\xrightarrow[OH^-]{H_2O}$ جليكول – راسيمي + $[MnO_3^-] \downarrow MnO_2$

DIMERIZATION OF ALKENES ديمرة الألكينات :

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_3C{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 + (CH_3)_3C{-}CH{=}C(CH_3)_2$$

ناتج رئيسي

إضافة الألكانات :

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HC(CH_3)_3 \xrightarrow[0^\circ]{HF} (CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$$

٢ ر ٢ ر ٤ – ثلاثي مثيل بنتان

مسألة ٦ – ٣٢ اقترح ميكانيكية لديمرة $(CH_3)\,C = CH_2$ تشمل وسيطاً من نوع R^+

$$CH_3{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}} \xrightarrow[(1)]{H^+} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^+}} \xrightarrow[(2)]{H_2C=C(CH_3){-}CH_3} CH_3{-}\underset{H_3C}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{H^{3'}}{CH}{-}\overset{CH_3}{\underset{+}{C}}{-}\underset{H^3}{CH_2}$$

Dimeric R^+

$$\xrightarrow[(3)]{-H^+} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH_2$$

$$\xrightarrow[(3')]{-H^+} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_3$$

الخطوات (١) ، (٢) إضافات مركونيكوف

مسألة ٦ – ٣٣ اكتب الصيغة التركيبية لكل من (أ) بوليمر الألكين الثلاثى والرئيسى الذى يتكون من $(CH_3)_2C=CH_2$ ، (ب) البوليمر الثنائى للألكين المتكون من $CH_3CH=CH_2$ (عين R^+ الدايميرى).

(أ)

$$\boxed{(CH_3)_3C}-\boxed{CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-}\boxed{CH=C(CH_3)_2}$$

توجد الوحدات المفردة المتفاعلة داخل إطارات مربعة أو مستطيلة .

(ب)

$$(CH_3)_2CHCH=CHCH_3; \quad [(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{C}HCH_3]$$

مسألة ٦ – ٣٤ اقترح ميكانيكية لإضافة الإلكان بحيث تشتمل الخطوة الرئيسية على انتقال هيدريد $(H:)$ داخل جزيئى .

*

أنظر خطوات (١) ، (٢) فى مسألة ٦ – ٣٢ لتكوين R^+ الدايميرى .

$$(CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}}\,\textcircled{H}\,C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\textcircled{H} + \overset{+}{C}(CH_3)_3$$

R^+ دايميرى

ونتيجة لهذا الانتقال الهيدريدى الداخل جزيئى، يتكون أيون $(CH_3)_3\overset{+}{C}$ ، الذى يضيف إلى جزىء آخر من $(CH_3)_2C=CH_2$ لاستكمال السلسلة وعادة ماتنتقل ٣° H تاركة ٣° R^+ .

إضافات الشق الحر :

$$RCH=CH_2 + HBr \xrightarrow[ROOR]{O_2 \text{ or}} RCH_2CH_2Br$$ (ضد مركونيكوف ؛ ليست كذلك مع HF ، HCl أو HI)

$$RCH=CH_2 + HSH \xrightarrow{ROOR} RCH_2CH_2SH$$ (ضد مركونيكوف)

$$RCH=CH_2 + HCCl_3 \xrightarrow{ROOR} R\underset{\boxed{H}}{C}HCH_2\boxed{CCl_3}$$

$$RCH=CH_2 + BrCCl_3 \xrightarrow{ROOR} RCH\boxed{Br}CH_2\boxed{CCl_3}$$

مسألة ٦ – ٣٥ اقترح ميكانيكية الشق الحر لتوالى السلسلة فى إضافة HBr ، حيث تهاجم .Br الألكين لتكوين شق كربونى أكثر ثباتاً .

خطوات الابتداء

$$R{-}O{-}O{-}R \xrightarrow{heat} 2R{-}O\cdot \quad (-O-O-\text{ bond is weak})$$

$$RO\cdot + HBr \longrightarrow Br\cdot + R{-}O{-}H$$

خطوات التوالى للتفاعل المتسلسل

$$CH_3CHBr\dot{C}H_2 \not\leftarrow CH_3CH{=}CH_2 + Br\cdot \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_2Br$$

(1° radical) (2° radical)

$$CH_3\dot{C}HCH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br + Br\cdot$$

وتقوم $Br\cdot$ المتولدة فى خطوة التوالى الثانية باستكمال السلسلة .

إضافة الكربين : **CARBENE ADDITION**

$$>C{=}C< + :CH_2 \longrightarrow >C{-}C< \text{ (cyclopropane ring with } CH_2 \text{, C bearing H H)}$$

$:CH_2$ is obtained from CH_2N_2 (ديازوميثان) with light, $-N_2$

تفاعلات كسر الرابطة : **CLEAVAGE REACTIONS**

التحلل الأوزونى : ozonolysis

$$>C{=}C< \xrightarrow{O_3} \text{أوزونيد} \xrightarrow[Zn]{H_2O} >C{=}O + O{=}C<$$

أوزونيد ، مركبات كربونيلية

الأكسدة النشيطة بالبرمنجنات $KMnO_4$

$$H_2C{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CO_2 + HOOCCH_2CH_3 \quad (H_2C{=} \text{ gives } CO_2)$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COOH + HOOCCH_3 \quad (RCH{=} \text{ gives RCOOH})$$

$$CH_3{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O + HOOCCH_2CH_2CH_3 \quad (R_2C{=} \text{ gives } R_2C{=}O)$$

مسألة ٦ – ٣٦ اذكر النواتج التى تتكون عند التحلل الأوزونى لكل من (أ) $H_2C = CHCH_2CH_3$ ، (ب) $CH_3CH = CHCH_3$ ، (جـ) $(CH_3)_2C = CHCH_2CH_3$ ، (د) سيكلوبيوتين ، (هـ) $H_2C = CHCH_2CH = CHCH_3$

* لحصول على الإجابات الصحيحة ، اكشط الرابطة الثنائية ، واربط O = بكل من ذرتى الكربون السابق ارتباطهما بالرابطة الثنائية. ويجب أن يتساوى العدد الكلى لذرات الكربون فى النواتج الكربونيلية وفى الألكين المتفاعل .

(أ) $H_2C = O + O = CHCH_2CH_3$.

(ب) $CH_3CH = O$ ، ونظراً لتماثل الألكين فلا يتكون سوى مركب كربونيل واحد .

(جـ) $(CH_3)_2C = O + O = CHCH_2CH_3$

(د) $O = CHCH_2CH_2CH = O$ ، ويعطى الألكين الحلقى مركب ثنائى الكربونيل فقط .

(هـ) $H_2C = O + O = CHCH_2CH = O + O = CHCH_3$. تعطى البولى إينات 'Polyenes' خليطاً من مركبات أحادى وثنائى الكربونيل .

مسألة ٦ – ٣٧ استنبط تراكيب الألكينات التالية .

(أ) الكين $C_{10}H_{20}$ يعطى بالتحلل الأوزونى $CH_3C(=O)-CH_2CH_2CH_3$ فقط .

(ب) الكين C_9H_{18} يعطى بالتحلل الأزونى $(CH_3)_3CC(H)=O$ و $CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$

(جـ) مركب C_8H_{14} يضيف جزيئاً واحداً من الهيدروجين H_2 ، ويعطى بالتحلل الأوزونى ثنائى الألدهيد .

$$O=CHCH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH=O$$

(د) مركب C_8H_{12} يضيف جزيئين من الهيدروجين ، ويعطى بالتحلل الأوزونى جزيئين من ثنائى الألدهيد $O=CHCH_2CH_2CH=O$

•(أ) يشير تكوين مركب كربونيل واحد إلى أن الألكين متناسق التركيب حول الرابطة الثنائية . اكتب تركيب الكيتون مرتين ، بحيث تواجه مجموعات $C=O$ بعضها البعض ، وعند استبدال ذرتى الأكسجين برابطة ثنائية يتضح تركيب الألكين .

(أ) $$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)=O + O=C(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \longleftarrow CH_3CH_2CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$$

(ب) سس أو ترانس $$CH_3-C(CH_3)_2-CH=O + O=C(CH_3)-CH_2CH_3 \longleftarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_2CH_3$$

(جـ) C_8H_{14} يشتمل على أربع ذرات أقل من الألكان المقابل C_8H_{18} ، وبذلك يكون هناك موقعان لعدم التشبع . ويمكن تفسير أحدهما بوجود مجموعة $C=C$ ، لأن الألكين يضيف جزيئاً من الهيدروجين . والموقع الثانى لعدم التشبع حلقى التركيب ، وبهذا يكون المركب سيكلوالكين (الكين حلقى) ، ويتم التوصل إلى تركيبه بكتابة مجموعتى الكربونيل الطرفيتين فى مواجهة بعضهما البعض .

$$CH_3-CH(CH=O)(CH_2-CH_2-)CH(CH=O)-CH_3 \xleftarrow[2.\ H_2O\,(Zn)]{1.\ O_3} CH_3-CH\langle CH=CH,\ CH_2CH_2\rangle CH-CH_3$$

(د) الفرق بين C_8H_{12} والألكان C_8H_{18} ومقداره ست ذرات من الهيدروجين ، يبين وجود ثلاثة مواقع لعدم التشبع . ويبين امتصاص جزيئين من الهيدروجين وجود رابطتين ثنائيتين بينما يكون الموقع الثالث لعدم التشبع عبارة عن تركيب حلقى . وعند كتابة جزيئين من الناتج بحيث تواجه أزواج $C=O$ بعضها البعض يتبين لنا أن المركب عبارة عن دايين حلقى .

$$2\ O=CH-CH_2-CH_2-CH=O \xleftarrow[2.\ H_2O\,(Zn)]{1.\ O_3} \text{cyclo}(\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H=\overset{6}{C}H-\overset{7}{C}H_2-\overset{8}{C}H_2-)$$

١ ، ٥ – سيكلوأوكتاداايين

مسألة ٦ – ٣٨ اذكر النواتج المتكونة عند معاملة المركبات التالية بالبرمنجنات الساخنة (أ) $H_2C=CH_2$ ، (ب) $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$ ، (جـ) $(CH_3)_2C=C(C_2H_5)_2$

(د) cyclohexene (ring with H on each double-bond carbon)

(هـ) 1,2-dimethylcyclohexene (ring with CH_3 on each double-bond carbon)

• ذرة الكربون المتصلة برابطة ثنائية وتحمل ذرتى هيدروجين (رابطة ثنائية طرفية) تعطى CO_2 ، أما ذرة الكربون التى تحمل ذرة هيدروجين واحدة، فتعطى حمض كربوكسيليك RCOOH على حين تعطى ذرة الكربون التى لا تحمل هيدروجين ، كيتون $R_2C = O$ ،

(أ) CO_2 (ناتج واحد فقط لأن الألكين متناسق) .

(ب) $CH_3COOH + HOOCCH(CH_3)_2$

(جـ) $(CH_3)_2C = O + O = C(C_2H_5)_2$

(د) $HOOC(CH_2)_4COOH$

(هـ) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

تفاعلات الاستبدال عند موقع أليل : SUBSTITUTION REACTIONS AT ALLYLIC POSITION

$$Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{high temperature}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl$$

$$Br_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{of } Br_2]{\text{low concentration}} H_2C{=}CHCH_2Br + HBr$$

التركيز المنخفض للبروم يأتى من ن – برومو سكسينيميد (NBS) .

$$\text{NBS (N—Br)} + HBr \longrightarrow \text{(N—H)} + Br_2$$

NBS *product of bromination* سكسينيميد

$$SO_2Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{peroxide}]{\text{uv or}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl + SO_2$$

كلوريد سلفوريل

وتشبه هذه الهلجنات استبدالات الشق الحر للألكانات (أنظر ص ٦٤) . وترتيب فعالية انتزاع الهيدروجين كما يلى :

فاينيل < ١° < ٢° < ٣° < أليل

مسألة ٦ – ٣٩ استخدم مفهوم (أ) الرنين ، (ب) تداخل أوربتال π الممتد (عدم تحديد المكان) . لتفسير الثبات غير العادى لمشابهات شق الإليل .

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{\dot{C}}-$$

(أ) يمكن كتابة تركيبين متكافئين الرنين :

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{\dot{C}}- \longleftrightarrow -\overset{|}{\dot{C}}-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-$$

وبهذا يكون لمشابهات شق الأليل قدر كبير من طاقة الرنين (قسم ٢ – ٧) ويكون ثابتاً نسبياً .

(ب) ذرات الكربون الثلاث بوحدة الأليل مهجنة sp^2 . ولكل منها

(شكل ٦ – ٥)

أوربتال p يقع فى مستوى مشترك (شكل ٦ — ٥) . وتتداخل هذه الأوربتالات الثلاثة لتعطى نظام π ممتد ، وبهذا تؤدى إلى عدم تحديد مكان الألكترون المفرد . ويؤدى عدم التحديد هذا إلى ثبات الشق الحر لمشابهات الأليل .

مسألة ٦ — ٤٠ حدد نوع كل مجموعة من ذرات الهيدروجين فى $CH_3CH = CHCH_2CH_2 — CH(CH_3)_2$ (مثل ٣° ، أليلية . . . . الخ) ، وبين فعاليتها النسبية نحو ذرة بروم $Br\cdot$ مستخدماً (١) لأكثرها نشاطاً ، (٢) لما يليها وهكذا .

• عند ترقيم ذرات الهيدروجين كما يلى :

$$\overset{(a)}{CH_3}\overset{(b)}{CH}{=}\overset{(b)}{CH}\overset{(c)}{CH_2}\overset{(d)}{CH_2}\overset{(e)}{CH}(\overset{(f)}{CH_3})_2$$

نحصل على (*a*) ١° ، أليلية (٢) ؛ (*b*) فاينيلية (٦) ؛ (*c*) ٢° ، أليلية (١) ؛ (*d*) ٢° (٤) ؛ (*e*) ٣° (٣) ؛ (*f*) ١° (٥) .

٦ — ٥ موجز كيمياء الالكينات

التحضير

١ — نزع هاليد الهيدروجين

$RCHXCH_3, RCH_2CH_2X + alc. KOH$

٢ — نزع الماء

$RCHOHCH_3, RCH_2CH_2OH + H_2SO_4$ (heat)

٣ — نزع الهالوجين

$RCHXCH_2X + Zn$

٤ — نزع الهيدروجين

RCH_2CH_3, heat, Pt-Pd

٥ — الإضافة

$R—C{\equiv}CH + H_2$

→ $RCH{=}CH_2$

الخواص

١ — تفاعلات الإضافة

(أ) الهدرجة

غير متجانسة : H_2/Pt → RCH_2CH_3

كيميائية : $(BH_3), CH_3CO_2H$ or H_2NNH_2, Cu^{2+} → RCH_2CH_3

(ب) الميكانيكية القطبية

$+ X_2 \rightarrow RCHXCH_2X \quad (X = Cl, Br)$

$+ HX \rightarrow RCHXCH_3$

$+ HOX \rightarrow RCH(OH)CH_2X$

$+ H_2O \rightarrow RCH(OH)CH_3$

$+ H_2SO_4 \rightarrow RCH(OSO_3H)CH_3$

$+ BH_3, H_2O_2 + NaOH \rightarrow RCH_2CH_2OH$

$+ \text{dil. cold } KMnO_4 \rightarrow RCH(OH)CH_2OH$

$+ \text{hot } KMnO_4 \rightarrow RCOOH + CO_2$

$+ RCO_3H, H_3O^+ \rightarrow RCH(OH)CH_2OH$

$+ H^+, RCH{=}CH_2 \rightarrow RCH(CH_3)CH{=}CHR$

$+ O_3, Zn, H_2O \rightarrow RCH{=}O + CH_2{=}O$

(جـ) ميكانيكية الشق الحر

$+ HBr \rightarrow RCH_2CH_2Br$

$+ CHCl_3 \rightarrow RCH_2CH_2CCl_3$

٢ — تفاعلات الاستبدال

$$R—CH_2—CH{=}CH_2 + X_2 \xrightarrow[\text{or uv}]{\Delta} R—CHX—CH{=}CH_2$$

مسـائل اضـافية

مسألة ٦ – ٤١ اكتب صيغاً تركيبية للمركبات العضوية المشار إليها بعلامة ؟ ، ثم وضح الكيمياء الفراغية كلما طلب ذلك .

(أ) $CH_3-C(CH_3)(Br)-CH_2CH_2CH_3$ + alcoholic KOH ⟶ ? (ثانوى) ? + (رئيسى)

(ب) (الكيمياء الفراغية) $H(CH_3)C=C(H)CH_3$ + Br_2 ⟶ ? + ?

(جـ) ⟶ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_3$ (كاشف) ? + (الكين) ?

(د) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2 + CHBr_3 +$ فوق أكسيد ⟶ ?

(هـ) (حلقة: CH_2CH_2، CH_2، CH_2، $CH=C(CH_3)$) + HOBr ⟶ ? (الكيمياء الفراغية)

(و) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH + H_2SO_4$, heat ⟶ ? (ثانوى) ? + (رئيسى)

* (أ) $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH_3$ $H_2C=C(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$

رئيسى ، به ٣ R على C = C   ثانوى ، به ٢ R فقط

(ب) إضافة مضادة إلى سس دياستير يومر تعطى خليطاً راسيمياً ،

$CH_3-C(Br)(H)-C(H)(Br)-CH_3 + CH_3-C(H)(Br)-C(Br)(H)-CH_3$

(جـ) الكحول ٣° يتكون بالهيدرة المعجلة بالحمض للمركب ،

$CH_3-CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$ or $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)=CH_2$

والكاشف هو حمض الكبريتيك المخفف

(د) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-CH_2CBr_3$

(هـ) فى هذه الإضافة القطبية التى تتبع قاعدة مركونيكوف ، تضيف ذرة البروم الموجبة إلى ذرة الكربون التى تحمل الهيدروجين . وتكون الإضافة مضادة ، وتصبح ذرة البروم ترانس بالنسبة لمجموعة OH ، وسس بالنسبة لمجموعة CH_3 .

(حلقة: $H_2C—CH_2$، H_2C، CH_2، $C^*(Br)(H)—C^*(H_3C)(OH)$)

راسيم

(و) يمكن توضيح تكوين النواتج كما يلي :

$$CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2\overset{H}{\overset{+}{O}}H \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}\overset{+}{C}H_2\ (1°) \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2\underset{CH_3}{C}{=}CH_2$$ ثانوى

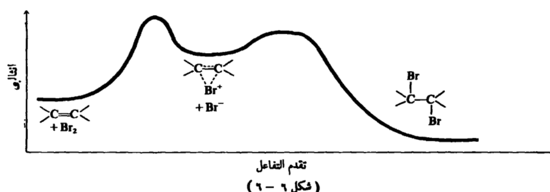
$$\downarrow \sim H:$$

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 \xleftarrow{-H^+} CH_3CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2\ (3°)$$

رئيسى

مسألة ٦ — ٤٢ ارسم منحنى الانثالبى مع تقدم التفاعل لإضافة البروم إلى الألكين .

• انظر شكل ٦ — ٦



(شكل ٦ — ٦)

مسألة ٦ — ٤٣ اكتب خطوات الابتداء والتوالى لإضافة الاسيتالدهيد ، المعجلة بشق حر (RO.) ، إلى ١ — هكسين ، لتكوين مثيل ء — هكسيل كيتون ،

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

• خطوات الابتداء هى

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{:}H + RO\cdot \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + RO{:}H$$

وخطوات التوالى هى

$$n\text{-}C_4H_9{-}CH{=}CH_2 + \cdot\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow n\text{-}C_4H_9{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$ (يضيف ليعطى $R^\cdot$ ٢)

$$n\text{-}C_4H_9{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow n\text{-}C_4H_9{-}CH_2CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + \cdot\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$ (يتولد ثانياً)

مسألة ٦ — ٤٤ اقترح ميكانيكية الشق الحر لتفسير التحول المتبادل بين أيسومرات سس وترانس بالتسخين مع اليود .

• طاقة تفكك رابطة اليود منخفضة (١٥١ $kJ\ mol^{-1}$) ويتكون ذرتان من اليود $I\cdot$ بالتسخين . ويضيف $I\cdot$ إلى الرابطة الثنائية $C = C$ ليكون شق كربونى يدور حول رابطة سيجما الموجودة به ليتخذ شكلا فراغياً مختلفاً . ورابطة $C — I$ تكون ضعيفة هى الأخرى (٢٢٢ $kJ\ mol^{-1}$) ويفقد الشق ذرة يود $I\cdot$ تحت هذه الظروف . ويعاد تكوين الرابطة الثنائية مرة أخرى ، ويعطى الشكلان الفراغيان خليطاً من أيسومرى سس وترانس .

$$\underset{\text{ترانس}}{RCH=CHR} \underset{-I^-}{\overset{+I^-}{\rightleftharpoons}} \ldots \rightleftharpoons \ldots \underset{+I^-}{\overset{-I^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{سس}}{RCH=CHR}$$

مسألة ٦ — ٤٥ اذكر تركيب نواتج تفاعلات الإضافة القطبية التالية .

(أ) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + I{-}Cl \longrightarrow ?$ (ب) $(CH_3)_2{-}C{=}CH_2 + HSCH_3 \longrightarrow ?$

(جـ) $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow ?$ (د) $H_2C{=}CHCF_3 + HCl \longrightarrow ?$

●(أ) $(CH_3)_2C\boxed{Cl}CH\boxed{I}CH_3$. ذرة اليود I أقل سالبية من Cl ، فى الرابطة $\overset{\delta+}{I}{-}\overset{\delta-}{Cl}$ ، وهى تضيف إلى ذرة الكربون التى تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين .

(ب)
$$\begin{array}{c}(CH_3)_2{-}C{-}CH_2\\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad CH_3S \;\; H\end{array}$$

الهيدروجين H أقل سالبية من الكبريت S ؛ $\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{S}CH_3$

(جـ) $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}CH_2{-}CH_2{-}I$

تقلل الشحنة الموجودة على النتروجين من ثبات أى شحنة موجبة مجاورة . ويكون $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2\overset{+}{C}H_2$ أكثر ثباتاً من $(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{+}{C}HCH_3$ ، والإضافة ضد مركونيكوف .

(د) $ClCH_2CH_2CF_3$. وتؤدى المجموعة الجاذبة للألكترونات CF_3 ، وهى مجموعة قوية ، إلى عدم ثبات الشحنة الموجبة المجاورة ، ولذلك فإن $\overset{+}{C}H_2CH_2CF_3$ هو الوسيط بدلا من $CH_3\overset{+}{C}HCF_3$.

مسألة ٦ — ٤٦ فسر الملاحظات التالية : (أ) فى تفاعل البروم مع البروبين فى الكحول الأثيلى ، لايتكون $BrCH_2CHBrCH_3$ فقط ، بل ينتج أيضاً $BrCH_2CH(OC_2H_5)CH_3$. (ب) أيسوبيوتيلين أكثر فاعلية من ١ — بيوتين تجاه إضافة CCl_4 المعجلة بفوق الأكسيد . (جـ) وجود أملاح الفضة يعجل من ذوبان الألكينات فى الماء .

●(أ) يتفاعل أيون البرومونيوم الوسيط مع كل من $C_2H_5\ddot{O}H$ ، Br^- كنيوكليوفيل ليعطى المادتين الناتجتين . (ب) كلما كان الشق الحر الوسيط ثابتاً ، كان الألكين أكثر فاعلية . ويضيف $H_2C = CHCH_2CH_3$ الشق $\dot{C}Cl_3$ ليعطى الشق ٢° ، الأقل ثباتاً $Cl_3CCH_2\dot{C}HCH_2CH_3$ ، بينما يتفاعل $H_2C = C(CH_3)_2$ ليعطى الشق ٣° والأكثر ثباتاً ، $Cl_3CCH_2\dot{C}(CH_3)_2$ (جـ) تتصل Ag^+ برباط تناسق مع الألكين على هيئة ارتباط $p\text{-}d\ \pi$ لتعطى أيوناً مشابهاً لأيون البرومونيوم ، ولكنه أكثر ثباتاً .

$$\begin{array}{c}\overset{+}{Ag}\\ \diagup \; \diagdown \\ >C{=}C<\end{array}$$

مسألة ٦ — ٤٧ اكتب الصيغ التركيبية للألكينات والكواشف التى تتفاعل لتعطى : (أ) $(CH_3)_3Cl$ (ب) CH_3CHBr_2 ، (جـ) $BrCH_2CHClCH_3$ ، (د) $BrCH_2CHOHCH_2Cl$.

●(أ)
$$\begin{array}{c}CH_3\\ | \\ CH_3-C=CH_2+HI\end{array}$$

(ب) $H_2C = CHBr + HBr$

(جـ) $H_2C = CCl-CH_3 + HBr +$ فوق أكسيد

أو $H_2C = CHCH_3 + BrCl$

(د) $BrCH_2-CH = CH_2 + HOCl$

أو $H_2C = CH-CH_2Cl + HOBr$

مسألة ٦ – ٤٨ اذكر الخطوات اللازمة لتخليق المركبات التالية بحصيلة مناسبة . يمكن كذلك استخدام كواشف غير عضوية ومذيبات . (أ) ١ – كلوروبنتان إلى ١ ر ٢ – ثنائى كلوروبنتان ، (ب) ١ – كلوروبنتان إلى ٢ – كلوروبنتان . (جـ) ١ – كلورو بنتان إلى ١ – برومو بنتان . (د) ١ – برومو بيوتان إلى ١ ر ٢ – ثنائى هيدروكسى بيوتان . (هـ) كلوريد أيسوبيوتيل إلى

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{I}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

• أفضل طريقة لإجراء هذه التخليقات هى أن نبدأ من النهاية ، آخذين فى الاعتبار المادة الابتدائية . (أ) الناتج المطلوب هو ثنائى الكلوريد – المتجاور ، وينتج بإضافة الكلور إلى الألكين المناسب ، والذى يحضر بدوره بإزالة كلوريد الهيدروجين من المادة الابتدائية .

$$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[KOH]{alc.} H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2CHClCH_2CH_2CH_3$$

(ب) للحصول على ناتج نقى ، أضف HCl إلى ١ – بنتين كما أجرى فى جزء (أ) .

$$H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 + HCl \longrightarrow H_3CCHClCH_2CH_2CH_3$$

(جـ) إضافة ضد مركونيكوف لمركب HBr إلى ١ – (بنتين) (جزء (أ)) .

$$H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 + HBr \xrightarrow{peroxide} BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

(د) تحضر الجليكولات بالأكسدة المعتدلة للألكينات .

$$BrCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[KOH]{alc.} H_2C{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[RT]{KMnO_4} HOCH_2CHOHCH_2CH_3$$

(هـ) يحتوى الناتج على ضعف عدد ذرات الكربون الموجودة بالمادة الابتدائية ، والهيكل الكربونى فى الناتج يقابل مثيله فى الدايمر $(CH_3)_2C=CH_2$

$$(CH_3)_2CHCH_2Cl \xrightarrow[KOH]{alc.} (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underbrace{(CH_3)_3CCH{=}C(CH_3)_2 + (CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2}$$

$$\downarrow HI$$

$$(CH_3)_3CCH_2CI(CH_3)_2$$

مسألة ٦ – ٤٩ بين كيف يمكن تحويل البروبين إلى (أ) ١ ر ٥ – هكسادايين ، (ب) بروموبروبين . (جـ) ٤ – مثيل – ١ – بنتين .

• (أ) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\,500\,^{\circ}C} ClCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Na} H_2C{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$

(ب) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2(CCl_4)} CH_3CHBrCH_2Br \xrightarrow[KOH]{alc.} CH_3CH{=}CHBr$

(يتكون قليلا من $CH_3CBr=CH_2$ لأن ذرة الهيدروجين ٢° فى CH_2Br — أكثر حمضية من ذرة الهيدروجين ٣° فى $-\overset{|}{C}HBr$) .

(جـ)

$$\left.\begin{array}{l} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3-\underset{MgBr}{CH}-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \\ CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\,500\,^{\circ}C} ClCH_2CH{=}CH_2 \end{array}\right\} \xrightarrow{CuBr} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2CH{=}CH_2$$

مسألة ٦ – ٥٠ يؤدى نزع الماء من ٣ ر ٣ – ثنائى مثيل – ٢ – بيوتانول $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ إلى تكوين الكينين ليس من بينهما $(CH_3)_3CCH=CH_2$. وضح تركيب كل منهما .

• الأيون الذى يتكون أولا ، وهو $(CH_3)_3C\overset{+}{C}HCH_3$ ، يحدث به انتقال المثيل CH_3 : ليعطى

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}-\overset{H}{C}(CH_3)_2$$

الذى يعطى كلا من

$$CH_3-\overset{CH_3}{C}=\underset{CH_3}{C}-CH_3 \quad \text{and} \quad H_2C=\overset{CH_3}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$$

مسألة ٦ – ٥١ (أ) يضاف البروم إلى $(S)\text{-}H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}H_3$. أذكر إسقاطات فيشر ، وعلامات R ، S ، النواتج .هل النواتج نشيطة ضوئياً ؟ (ب) كرر السؤال (أ) مستخدماً HBr .

(أ) ذرة الكربون الثنائية C^2 تصبح كيرالية ، ولا تتغير هيئة ذرة الكربون الثالثة C^3 . ويوجد دياستيريومران نشيطان ضوئياً لمركب ١،٢،٣ – ثلاثى برومويبوتان . ومن الأفضل رسم الصيغ بوضع ذرات الهيدروجين فى خطوط رأسية

$$\underset{S}{H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{Br}{\underset{H}{\overset{3}{C}}}-\overset{4}{C}H_3} \longrightarrow \underset{\substack{2R,3S \\ \text{(نشيط ضوئياً)}}}{H_2\overset{1}{C}(Br)-\overset{Br}{\underset{H}{C^2}}-\overset{Br}{\underset{H}{C^3}}-\overset{4}{C}H_3} + \underset{\substack{2S,3S \\ \text{(نشيط ضوئياً)}}}{H_2\overset{1}{C}(Br)-\overset{H}{\underset{Br}{C^2}}-\overset{Br}{\underset{H}{C^3}}-\overset{4}{C}H_3}$$

(ب) يوجد دياستيريومران لمركب ٢،٣ – ثنائى برومويبوتان

$$\underset{S}{H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{Br}{\underset{H}{\overset{3}{C}}}-\overset{4}{C}H_3} \longrightarrow \underset{\substack{2R,3S\ (meso) \\ \text{عديم النشاط الضوئى}}}{H_3C-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-CH_3} + \underset{\substack{2S,3S \\ \text{نشيط ضوئياً}}}{H_3C-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-CH_3}$$

مسألة ٦ – ٥٢ يمكن تخليق البولى بروبيلين ببلمرة البروبيلين المعجلة بالحمض . (أ) وضح الخطوات الأولى الثلاث . (ب) بين الوحدة المتكررة (مر mer) .

• (أ)

$$\underset{\text{مونومر}}{CH_3CH=CH_2} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{أيون كربونيوم مونوميرى}}{(CH_3)_2\overset{+}{\underset{H}{C}}} \xrightarrow{H_2C=\overset{H}{C}CH_3} \underset{\text{أيون كربونيوم دايميرى}}{(CH_3)_2\underset{H}{C}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{CH_3}{C^+}}} \xrightarrow{H_2C=\overset{H}{C}CH_3} \underset{\text{أيون كربونيوم ترايميرى}}{(CH_3)_2CH-CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{C^+}}}$$

(ب)

$$-CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-$$

مسألة ٦ – ٥٣ عدد الطرق التى قد يتفاعل بها R^+ .

• (أ) يتحد مع نيوكليوفيل .

(ب) يسلك كحمض قوى معطياً بروتون مجاور H^+ ومكونا الكين .

(ج) يتعدل بحدوث انتقال هيدريد H : أو انتقال R : ليعطى R'^+ أكثر ثباتاً .

(د) يضيف إلى جزئ الكين ليعطى R^+ ذو وزن جزيئ أكبر (نوع من الاتحاد مع النيوكليوفيل) .

(هـ) ينتزع هيدريد ٣° من الكان .

مسألة ٦ – ٥٤ كيف تحضر من البروبان (أ) CH_3CHDCH_2D ، (ب) CH_3CHDCH_3 ، (ج) $CH_3CH_2CH_2D$

• (أ) أضف D_2 فى وجود البلاديوم .

(ب)
$$CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3CHMgClCH_3 \xrightarrow{D_2O} CH_3CHDCH_3$$

$$\text{أو بروبين} + B_2D_6 \longrightarrow (CH_3CHDCH_2)_3B \xrightarrow{CH_3COOH} \text{ناتج}$$

(جـ)
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow{CH_3COOD} CH_3CH_2CH_2D$$

مسألة ٦ – ٥٥ تم ألكلة الأثيلين بواسطة الأيسوبيوتيلين فى وجود حمض (HF) ليعطى أساساً $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ وليس $(CH_3)_3CCH_2CH_3$. كيف تعلل تكون الناتج .

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HF} H_3C\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow H_3CCH_3 + \overset{+}{C}(CH_3)_3$$
$$+ \ (CH_3)_3CH$$

$$H_2C{=}CH_2 + \overset{+}{C}(CH_3)_3 \longrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{\sim H} H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 \xrightarrow{\sim CH_3} (CH_3)_2CH{-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow{H{-}C(CH_3)_3} (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2 + \overset{+}{C}(CH_3)_3$$

مسألة ٦ – ٥٦ أذكر أربعة اختبارات كيميائية بسيطة لتمييز الكين عن الكان .

• يتميز الاختبار الكيميائى البسيط الناجح ، بوقوع حدث يمكن مشاهدته مثل التغير فى اللون أو تكون راسب ، أو تصاعد غاز ، أو امتصاص غاز ، أو انطلاق حرارة .

$$>C{=}C< + \underset{(red)}{Br_2} \xrightarrow{CCl_4} -\underset{Br}{C}-\underset{Br}{C}- \quad \text{(فقدان اللون)}$$
عديم اللون

$$>C{=}C< \xrightarrow[(purple)]{KMnO_4} -\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}- + MnO_2 \quad \text{(اختفاء اللون وظهور راسب)}$$
عديم اللون — راسب بنى أسود

$$>C{=}C< + H_2SO_4\,(conc.) \longrightarrow -\underset{H}{C}-\overset{+}{C}- + HSO_4^- \quad \text{(طارد للحرارة)}$$

$$>C{=}C< + H_2 \xrightarrow{Pt} -\underset{H}{C}-\underset{H}{C}- \quad \text{(امتصاص غاز)}$$

ولا تعطى الألكانات أى من هذه الاختبارات .

مسألة ٦ – ٥٧ عين الهيئة ، والعلامات الفراغية ، ومواصفات R ، S النواتج رباعية الهيدروكسي المبينة .

(أ) $CH_3-CH(OH)-CH=CH-CH(OH)-CH_3$ (S) (R) سن ، ميزو $\xrightarrow[KMnO_4, OH^-]{dil. cold}$? + ?

(ب) 1. $H-C(=O)-OOH$ 2. H_2O → ? + ?

(جـ) $CH_3-CH(OH)-CH=CH-CH(OH)-CH_3$ (S) (R) ترانس (نشيط ضوئياً) $\xrightarrow[KMnO_4, OH^-]{dil. cold}$? + ?

(د) 1. $H-C(=O)-OOH$ 2. H_2O → ? + ?

(هـ) $CH_3-CH(OH)-CH=CH-CH(OH)-CH_3$ (R) (R) سس (نشيط ضوئياً) $\xrightarrow[KMnO_4, OH^-]{dil. cold}$?

(و) 1. $H-C(=O)-OOH$ 2. H_2O → ? + ?

• (أ) الإضافة من نفس الجانب لمجموعات الهيدروكسيل المحاطة بالدوائر :

ميزو ١: (S) (S) (R) (R) — ميزو ٢: (S) (R) (S) (R)

(ب) الإضافة من الجانب المضاد لمجموعات الهيدروكسيل المحاطة بالدوائر :

(أنانيتومرات): (S) (R) (R) (R) — (S) (S) (S) (R)

صورة راسيمية

(جـ) الإضافة من نفس الجانب : نفس النواتج كما فى جزء (ب) .

(د) الإضافة من الجانب المضاد : نفس النواتج كما فى جزء (أ) .

(هـ) الإضافة من نفس الجانب :

```
      OH  (OH) (OH)  H                    OH   H    H    H
CH3 ──┼────┼────┼────┼── CH3  =  CH3 ──┼────┼────┼────┼── CH3
      H    H    H    OH                   H   (OH) (OH)  OH
     (R)  (R)  (S)  (R)                  (R)  (S)  (R)  (R)
```

يتكون أيسومر فراغي واحد نشيط ضوئياً .

(و) الإضافة من الجانب المضاد :

```
      OH  (OH)  H    H                    OH   H   (OH)  H
CH3 ──┼────┼────┼────┼── CH3       CH3 ──┼────┼────┼────┼── CH3
      H    H   (OH)  OH                   H   (OH)  H    OH
     (R)  (R)  (R)  (R)                  (R)  (S)  (S)  (R)
```

يتكون أيسومران فراغيان لهما نشاط ضوئي .

الفصل السابع

هاليدات الكيل Alkyl Halides

٧ — ١ مقدمـــة

تصف هاليدات الألكيل بالصيغة العامة RX حيث R مجموعة الكيل ، أو مجموعة الكيل مستبدلة ، و X أى ذرة من ذرات الهالوجين .

مسألة ٧ — ١ أكتب الصيغ التركيبية وأسماء IUPAC لكل أيسومرات : (أ) $C_5H_{11}Br$. صنف هذه الأيسومرات من حيث هى ثلاثية (٣°) ، أو ثانوية (٢°) ، أو أحادية (١°) . (ب) $C_4H_8Cl_2$. صنف الأيسومرات ثنائية الكلوريدات التوأمية وثنائية الكلوريدات المتجاورة .

• خذ كل أيسومرات الهيدروكربون الأصلى ، ثم استبدل واحدة من كل نوع من ذرات الهيدروجين المتكافىء بذرة هالوجين X . ويكتب اسم IUPAC الصحيح لمنع الازدواج .

(أ) الهيدروكربونات الأصلية هى أيسومرات البنتان . ويعطى بنتان $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ثلاثة نواتج أحادية البروم الموضحة فيما يلى مع تصنيفها .

$BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$
١ — برومو بنتان (١°)	٢ — برومو بنتان (٢°)	٣ — برومو بنتان (٢°)

ويعتمد التصنيف على السمات التركيبية : RCH_2Br (١°) ، R_2CHBr (٢°) ، R_3CBr (٣°) .

ونحصل من الأيسوبنتان $(CH_3)_2CH\,CH_2CH_3$ على أربعة أيسومرات .

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$	$CH_3CH(CH_3)CHBrCH_3$	$CH_3CBr(CH_3)CH_2CH_3$	$BrCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$
١ — برومو — ٣ — مثيل	٢ — برومو — ٣ — مثيل	٢ — برومو — ٢ — مثيل	١ — برومو — ٢ — مثيل
بيوتان (١°)	بيوتان (٢°)	بيوتان (٣°)	بيوتان (١°)

والمركب $CH_3—CH(CH_2Br)\,CH_2CH_3$ هو أيضاً ١ — برومو — ٢ — مثيل بيوتان ، حيث أن مجموعتى المثيل المتصلتين بذرة الكربون الثانية C^2 متكافئتان .

والنيوبنتان اثنتا عشرة ذرة متكافئة من ذرات الهيدروجين ، ولهذا فإن له ناتج استبدال واحد فقط من أحادى البروم ، $(CH_3)_3CCH_2Br$ (١°) ، ١ — برومو — ٢،٢ — ثنائى مثيل بروبان .

(ب) بالنسبة لمركبات ثنائى كلورو بيوتان ، توضع ذرتا الكلور أولا على كل ذرة كربون فى السلسلة المستقيمة وهذه ثنائى كلوريدات توأمية ،

$CH_3CCl_2CH_2CH_3$	$Cl_2CHCH_2CH_2CH_3$
٢،٢ — ثنائى كلورو بيوتان	١،١ — ثنائى كلورو بيوتان

ثم توضع ذرتا الكلور بعد ذلك على ذرات كربون مختلفة . وتسمى الأيسومرات التي تقع فيها ذرات الكلور على ذرتي كربون متجاورتين باسم ثنائي كلوريدات متجاورة .

$CH_3CHClCHClCH_3$	$ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	$ClCH_2CH_2CHClCH_3$	$ClCH_2CHClCH_2CH_3$
٣,٢ — ثنائي كلورو بيوتان (متجاور)	٤,١ — ثنائي كلورو بيوتان	٣,١ — ثنائي كلورو بيوتان	٢,١ — ثنائي كلورو بيوتان (متجاور)

ونحصل من الأيسوبيوتان على

$ClCH_2—CH(CH_3)—CH_2Cl$	$ClCH_2—CCl(CH_3)—CH_3$	$Cl_2CH—CH(CH_3)—CH_3$
٣,١ — ثنائي كلورو — ٢ — مثيل — بروبان	٢,١ — ثنائي كلورو — ٢ — مثيل بروبان (متجاور)	١,١ — ثنائي كلورو — ٢ — مثيل بروبان (توأم)

مسألة ٧ — ٢ أكتب الصيغة الكيميائية واسم IUPAC لكل من (أ) كلوريد أيسوبيوتيل ، (ب) بروميد الأميل الثلاثي (أميل ≡ بنتيل) .

(أ) $(CH_3)_2CH—CH_2Cl$ ١ — كلورو — ٢ — مثيل بروبان

(ب) $CH_3—CBr(CH_3)—CH_2CH_3$ ٢ — برومو — ٢ — مثيل بيوتان

مسألة ٧ — ٣ قارن ثم فسر الاختلاف في (أ) عزم الازدواج ، (ب) نقطة الغليان ، (جـ) الكثافة (د) الذوبان في الماء لهاليد الألكيل RX وللألكان الأصل RH .

• (أ) RX ، له عزم ازدواج كبير ، لأن الرابطة C — X قطبية . (ب) RX ، له نقطة غليان مرتفعة ، لأن وزنه الجزيئي أكبر كما أنه أكثر قطبية . (جـ) RX ، أكثر كثافة لوجود ذرة هالوجين X ثقيلة ، ويكون ترتيب الكثافة المتناقصة كما يلي $RF < RCl < RBr < RI$. (د) RX مثل RH ، لا يذوب في الماء ، ولكن RX أكثر ذوبانا إلى حد ما . وذلك لإمكانية حدوث نوع ما من الرابطة الهيدروجينية .

$$\overset{\delta+}{R}—\overset{\delta-}{\ddot{X}}:\text{---}\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{\ddot{O}}H$$

وهذا التأثير أكبر ما يمكن بالنسبة للمركب RF .

٧ — ٢ تخليق : RX

١ — هلجنة الألكانات بالكلور أو البروم (ص ٦٤) .

٢ — من الكحولات (ROH) مع HX أو PX_3 $(X = I ، Br ، Cl)$ ؛ $SOCl_2$

٣ — إضافة HX إلى الألكينات (ص ١٠٦) .

٤ — X_2 $(X = Br ، Cl)$ + الكينات ، يعطي ثنائي الهاليدات المتجاورة (ص ١٠٦) .

٥ — $RX + X'^- \rightarrow RX' + X^-$ (تبادل الهالوجين) .

مسألة ٧ — ٤ أذكر نواتج التفاعلات التالية :

(أ) $CH_3CH_2CH_2OH + HI \longrightarrow$ (ب) $n\text{-}C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow$

(جـ) $CH_3CH_2OH + PI_3 (P + I_2) \longrightarrow$ (د) $(CH_3)_2CHCH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow$

(هـ) $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ (و) $CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + HI \longrightarrow$

(ز) $CH_3CH_2CH_2Br + I^- \longrightarrow$

• (أ) $CH_3CH_2CH_2I + H_2O$ (ب) $n\text{-}C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$

(جـ) حمض فوسفوروز $CH_3CH_2I + H_3PHO_3$ (د) $(CH_3)_2CHCH_2Cl + HCl(g) + SO_2(g)$

(هـ) H_2CBrCH_2Br (و) $CH_3CH_2CI(CH_3)_2$ (ز) $CH_3CH_2CH_2I + Br^-$

مسألة ٧ — ٥ أى من الكلوريدات التالية يمكن تحضيره بحصيلة جيدة عن طريق الكلورة الأحادية المعجلة بالضوء للهيدروكربون المقابل ؟

(أ) CH_3CH_2Cl (جـ) $(CH_3)_3CCH_2Cl$ (هـ) [حلقة بروبان تحمل H, H, H, H, H, Cl] (و) $H_2C = CHCH_2Cl$

(ب) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (د) $(CH_3)_3CCl$

• للحصول على حصيلة جيدة ، يجب أن تكون جميع ذرات الهيدروجين النشيطة ، فى الهيدروكربون الأصلى ، متكافئة . وهذا صحيح لكل من :

(أ) CH_3CH_3 ، (جـ) $(CH_3)_3CCH_3$ ، (هـ) $H_2C\text{—}CH_2$ (مع CH_2 حلقى) ، (و) $H_2C = CHCH_3$

(ذرات الهيدروجين الأليلية أكثر نشاطاً من ذرات الهيدروجين الفاينيلية الخاملة) . والمركبات التى تنتج منها (ب) ، (د) هى $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ، $(CH_3)_3CH$ على الترتيب ، وكلاهما يحتوى على أكثر من نوع من ذرات الهيدروجين المتكافئة ، وبذلك تعطى مخاليط .

مسألة ٧ — ٦ كيف تحضر :

(أ) $CH_3CHBrCH_3$ (ب) $CH_3CH_2CH_2CH_2I$

(جـ) $CH_3\text{—}C(CH_3)(Cl)\text{—}CH_3$ (د) $ClCH_2C(CH_3){=}C(CH_3)\text{—}CH_3$ (هـ) $CH_3CHClCH_2Cl$

من هيدروكربون أو كحول

• (أ) $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CHBrCH_3 \xleftarrow{PBr_3} CH_3CHOHCH_3$

(ب) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{peroxide} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[acetone]{I^-}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2I \xleftarrow[(P+I_2)]{PI_3} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

ولا يدخل HI فى إضافة الشق المضادة لمركونيكوف

(جـ) $CH_3-C(CH_3)=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3 \longleftarrow (CH_3)_3COH + HCl$

(د) $CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} ClCH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3 + HCl$

(هـ) $CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH(Cl)CH_2(Cl)$

٧ — ٣ الخواص الكيميائية

تتفاعل هاليدات الالكيل أساساً بالانقسام غير المتجانس للرابطة القطبية $C-X$.

الاستبدال النيوكليوفيلي NUCLEOPHILIC DISPLACEMENT

$$\begin{matrix} Nu^{:-} \\ \text{or} \\ Nu: \end{matrix} + \overset{\delta+}{R}{:}\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \begin{cases} R{:}Nu \\ \text{or} \\ [R{:}Nu]^+ \end{cases} + :X^-$$

مجموعة تاركة + ناتج ← مادة متفاعلة + نيوكليوفيل

وترتيب الفعالية هو $RF < RCl < RBr < RI$.

مسألة ٧ — ٧ اكتب المعادلات اللازمة لتفاعل RCH_2X مع

(أ) I^- (ب) OH^- (جـ) OR'^- (د) $R'^-:$ (هـ) $RC(=O)O^-$ (و) $H_3N:$ (ز) $:CN^-$

ثم صنف المجموعة الوظيفية فى كل ناتج .

• (أ) $:I^- + RCH_2X \longrightarrow RCH_2I + :X^-$ يوديد

(ب) $:OH^- + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OH + :X^-$ كحول

(جـ) $:\bar{O}R' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OR' + :X^-$ أثير

(د) $:\bar{R}' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2R' + :X^-$ ألكان

(هـ) $:\bar{O}OCR' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OOCR' + :X^-$ إستر

(و) $:NH_3 + RCH_2X \longrightarrow RCH_2NH_3^+ + :X^-$ ملح أمونيوم

(ز) $:CN^- + RCH_2X \longrightarrow RCH_2CN + :X^-$ نتريل (أو سيانيد)

جدول ٧ – ١ الاستبدال النيوكليوفيل بواسطة ميكانيكيات S_N1 ، S_N2

	S_N1	S_N2
الخطوات	اثنين : (١) $R{:}X \xrightarrow{slow} R^+ + {:}X^-$ أيون كربونيوم $R^+ + Nu^- \xrightarrow{fast} RNu$ (٢) $R^+ + Nu \longrightarrow RNu^+$	واحدة : $R{:}X + {:}Nu^- \longrightarrow RNu + {:}X^-$ or $R{:}X + {:}Nu \longrightarrow RNu^+{:}X^-$
المعـدل	$k\,[RX]$ (رتبة أولى)	$k\,[RX]\,[{:}Nu^-]$ (رتبة ثانية)
الحالة الانتقالية لأبطأ خطوة	$\overset{\delta+}{C}\text{------}\overset{\delta-}{X}$	$\overset{\delta-}{:Nu}\text{---}C\text{---}\overset{\delta-}{X}$ (with $:Nu^-$)
الجزيئية	أحادى الجزيئية	ثنائى الجزيئية
الكيماء الفراغية	انقلاب وتحول راسيمى	انقلاب (هجوم خلفى)
الفعـالية تركيب R العـامل المحـدد طبيعة X تأثير المذيب على المعدل	$CH_3 <$ ١° $<$ ٢° $<$ ٣° ثبـات R^+ $RF < RCl < RBr < RI$ يزداد المعدل فى المذيبات القطبية	٣° $<$ ٢° $<$ ١° $< CH_3$ الإعاقة الفراغية فى مجموعة R $RF < RCl < RBr < RI$ مع Nu^- هناك زيادة كبيرة فى المعدل فى المذيبات القطبية اللابروتية .
تأثير النيوكليوفيل	تفاعل R^+ مع المذيبات النيوكليوفيلية بدلا من تفاعلها مع Nu^-: (التحلل بالمذيب)	يعتمد المعدل على النيوكليوفيلية $I^- > Br^- > Cl^-;\ RS{:}^- > RO{:}^-$ ويميل الاتزان نحو قاعدة برونستد الأضعف .
الحفـز	حمض لويس مثل Ag^+ ، $AlCl_3$ ، $ZnCl_2$	لايوجد
التفاعل المنافس	الإزالة ، المعدل	الإزالة ، خاصة مع RX ٣° فى قواعد برونستد القوية

مسألة ٧ – ٨ (أ) كيف تمثل بالأوربتالات ، تفاعل S_N2 بين L—$RCHDX$ ، $:Nu^-$ ، إذا كانت ذرة الكربون ، فى الحالة الانتقالية ، التى يحدث عندها الاستبدال تستخدم أوربتال sp^2 مهجن ؟ (ب) كيف يفسر هذا التمثيل كل من (i) الانقلاب ، (ii) ترتيب الفعالية ٣° $<$ ٢° $<$ ١° ؟

• (أ) انظر شكل ٧ – ١

(ب) (i) يبدأ التفاعل ببداية التداخل بين النيوكليوفيل وبين ذيل أوربتال sp^3 المهجن الذى يمسك X . وكى يصبح الذيل رأساً ، يجب أن تتغير الهيئة الفراغية ، وبذلك يحدث الانقلاب . (ii) بما أن ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون التى يحدث عندها الهجوم ، تستبدل بالمجموعات R ، فإن الحالة الانتقالية تصبح أكثر ازدحاماً وترتفع قيمة الانثالبى الخاصة بها . وتكون قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ أعلى فى حالة ٣° R X كما يكون المعدل أقل .

شكل ٧ – ١

مسألة ٧ – ٩ (أ) ضع تمثيلا لحالة الانتقالية لاستبدال S_N1 التي تعطى دوراً لجزيئات المذيب النيوكليوفيل البروتى (:HS) اللازمة لتذوب الأيون . (ب) على ضوء هذا التمثيل فسر (i) أن التفاعل من الرتبة الأولى ، (ii) أن R^+ تتفاعل مع المذيب بدلا من النيوكليوفيلات القوية التي قد توجد ، (iii) حدوث الحفز بواسطة Ag^+ ، (iv) أنه كلما زاد ثبات R^+ قل حدوث الانقلاب ، وزادت فرصة حدوث التحول الراسيمى .

• (أ)

$$\text{HS:}\cdots\overset{|\,\delta+}{\text{C}}\cdots\overset{\delta-}{\text{X}}\cdots\text{HS:}$$

حالة انتقالية S_N1 مذوبة

(ب) (i) بالرغم من ظهور المذيب (:HS) فى الحالة الانتقالية ، فهو لايظهر فى التعبير عن معدل التفاعل . (ii) :HS سبق ارتباطه جزئياً مع R^+ المبدئى . (iii) Ag^+ له ميل قوى نحو X^- . أقوى من ميل جزىء المذيب ، ويعجل هذا فى تفكك X^- (iv) جزىء :HS الذى يذوب R^+ غير الثابت ، أكثر قدرة على تكوين رابطة ، ويؤدى هذا إلى الانقلاب . وعندما يكون R^+ ثابتاً ، تعطى الحالة الانتقالية وسيطاً يتفاعل مع جزىء آخر من :HS ، ليعطى كاتيون متناسق التذوب ،

$$\left[\text{HS}\cdots\overset{|}{\text{C}}\cdots\text{SH}\right]^+$$

الذى يتفكك متحولا إلى ناتج راسيمى :

$$\text{H}\overset{+}{\text{S}}\text{—C—} + \text{—C—}\overset{+}{\text{S}}\text{H}$$

مسألة ٧ – ١٠ اذكر أوجه الاختلاف بين الحالات الانتقالية فى كل من S_N2 ، S_N1 .

• ١ – فى الحالة الانتقالية S_N1 ، توجد شحنة موجبة محسوسة على ذرة الكربون ، وهناك ارتباط ضعيف بين كل من المجموعة المهاجمة والمجموعة التاركة ، وذرة الكربون ، ولاتوجد شحنة أو توجد شحنة ضعيفة جداً على ذرة الكربون فى الحالة الانتقالية S_N2 .

٢ — يتم الاقتراب من الحالة الانتقالية S_N1 عند انفصال المجموعة التاركة ، ويحدث ذلك بالنسبة لحالة الانتقالية S_N2 عند هجوم $:Nu^-$ أو $:Nu$.

٣ — يعتمد $\Delta H^\ddagger$ لحالة الانتقالية S_N1 ، (وكذلك معدل التفاعل) ، على ثبات R^+ المبدئي . وعندما يكون R^+ أكثر ثباتاً ، تكون $\Delta H^\ddagger$ أقل ، ويكون المعدل أكبر . أما $\Delta H^\ddagger$ لحالة الانتقالية S_N2 ، فتعتمد على المؤثرات الفراغية ، وعندما يكون هناك عدد أكبر من مجموعات R على ذرة الكربون المعرضة للهجوم ، أو عندما يكون Nu^- : المهاجم أكبر ، تصبح $\Delta H^\ddagger$ أكبر ، ومعدل التفاعل أقل .

مسألة ٧ — ١١ كيف يمكن تقدير ثبات الوسيط R^+ في تفاعل S_N1 ، من منحنى الانثالبي — التفاعل الخاص به ؟ .

• يقع الوسيط R^+ في واد بين قمتي حالتين انتقاليتين ، وتقع R^+ الأكثر ثباتاً في واد أعمق ولا تختلف إلا قليلا في طاقتها عن المواد المتفاعلة والنواتج .

مسألة ٧ — ١٢ اذكر نواتج التحلل بالمذيب المركب $(CH_3)_3CCl$ مع كل من (أ) CH_3OH ، (ب) CH_3COOH .

• (أ) $(CH_3)_3C—OCH_3$ مثيل بيوتيل (ثلاثي) أثير . (ب) $(CH_3)_3COC(=O)—CH_3$ أسيتات البيوتيل الثلاثي .

مسألة ٧ — ١٣ (أ) أعد صياغة التفاعل $(CH_3)_3COH + HCl \rightarrow (CH_3)_3CCl + H_2O$ كتفاعل S_N1 (ب) أعد صياغة التفاعل $CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$ كتفاعل S_N2

• (أ) خطوة ١
$$\underset{Base_1}{(CH_3)_3COH} + \underset{Acid_2}{HCl} \xrightleftharpoons{fast} \underset{Acid_1}{(CH_3)_3C—\overset{+}{O}H_2} + \underset{Base_2}{Cl^-}$$
أيون أوكزونيوم

خطوة ٢
$$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2 \xrightleftharpoons{slow} (CH_3)_3C^+ + H_2O$$

خطوة ٣
$$(CH_3)_3C^+ + Cl^- \xrightarrow{fast} (CH_3)_3CCl$$

(ب) خطوة ١
$$CH_3OH + HI \xrightleftharpoons{fast} CH_3\overset{+}{O}H_2 + I^-$$

خطوة ٢
$$:I^- + H_3C\text{—}OH_2^+ \xrightarrow{slow} ICH_3 + H_2O$$

مسألة ٧ — ١٤ المركب النقي ضوئياً $(S)—(+)—CH_3CHBr\text{-}n\text{-}C_6H_{13}$ له دوران $[\alpha]_D^{25} = +٣٦,٠°$ وعند معاملة عينة منه حدث بها بعض التحول الراسيمي الجزئي ، ودورانها النوعي $+ ٣٠°$ ، بهيدروكسيد الصوديوم المخفف تكون $(R)—(—)—CH_3CH(OH)\text{-}n\text{-}C_6H_{13}$ ($[\alpha]_D^{25} = —٥,٩٧°$) والذي يكون دورانه النوعي $— ١٠,٣°$ عندما يكون نقياً . (أ) اكتب معادلة التفاعل مستخدماً صيغ الإسقاط . (ب) احسب النسبة المئوية لنقاء الضوئي للمادة المتفاعلة والناتجة . (ج) احسب النسبة المئوية للتحول الراسيمي وللانقلاب (د) احسب النسبة المئوية للهجوم من الجانب الخلفي والجانب الأمامي . (هـ) استخلص نتيجة تتعلق بتفاعلات هاليدات الألكيل ٢° . (و) ما هو التغير في الظروف الذي يزيد من الانقلاب .

(أ)
$$H\ddot{O}:^- + CH_3—\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{C}}—\ddot{B}r: \longrightarrow HO—\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{C}}—CH_3 + :\ddot{B}r:^-$$
(S) (R)

(ب) يتم حساب نسبة الأنانتيومر النشيط ضوئياً (النقاء الضوئى) بقسمة الدوران النوعى المشاهد على دوران الأنانتيومر النقى ، ثم يضرب الكسر فى ١٠٠ . والنقاء الضوئى كما يلى :

$$\text{البروميد} = \frac{+٣٠°}{+٣٦°}(١٠٠) = ٨٣٪ \quad \text{الكحول} = \frac{-٥,٩٧°}{-١٠,٣°}(١٠٠) = ٥٨٪$$

(جـ) يتم حساب نسبة الانقلاب بقسمة النسبة المئوية للكحول النشيط ضوئياً ذى الهيئة المقابلة على النسبة المئوية للبروميد المتفاعل . وتساوى النسبة المئوية للتحول الراسيمى الفرق بين هذه النسبة المئوية ، و ١٠٠٪ .

$$\text{النسبة المئوية للانقلاب} = \frac{٥٨ ٪}{٨٣ ٪}(١٠٠) = ٧٠٪$$

$$\text{النسبة المئوية للتحول الراسيمى} = ١٠٠٪ - ٧٠٪ = ٣٠٪$$

(د) يشتمل الانقلاب على هجوم من الجانب الخلفى فقط ، على حين ينتج التحول الراسيمى من هجومين متساويين من كل من الجانب الخلفى والأمامى . وتساوى النسبة المئوية للهجوم الخلفى، مجموع الانقلاب ونصف التحول الراسيمى ، بينما تساوى النسبة المئوية للهجوم الأمامى النصف الباقى من نسبة التحول الراسيمى .

$$\text{النسبة المئوية لتفاعل الجانب الخلفى} = ٧٠٪ + \tfrac{1}{2}(٣٠٪) = ٨٥٪$$

$$\text{النسبة المئوية لتفاعل الجانب الأمامى} = \tfrac{1}{2}(٣٠٪) = ١٥٪$$

(هـ) وتدل النسبة المئوية الكبيرة للانقلاب ، على حدوث تفاعل S_N2 أساساً ، على حين تدل النسبة المئوية الأصغر للتحول الراسيمى ، على اتجاه التفاعل قليلا نحو S_N1 . وتعتبر هذه الازدواجية فى ميكانيكية التفاعل مميزة لهاليدات الكيل ٢° .

(و) يزداد معدل S_N2 برفع تركيز النيوكليوفيل – وهو فى هذه الحالة OH^- .

مسألة ٧ – ١٥ كيف تفسر النتائج الكيميائية الفراغية التالية :

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-Br \xrightarrow{H_2O} HO-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5 + HBr \quad \text{٢٪ انقلاب ، ٩٨٪ تحول راسيمى}$$

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-Br \xrightarrow{CH_3OH} CH_3O-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5 + HBr \quad \text{٢٧٪ انقلاب ، ٧٣٪ تحول راسيمى}$$

• يعتبر الماء أكثر قطبية من CH_3OH ، وأكثر منه نيوكليوفيلية . وهو يتفاعل بصورة أفضل ليعطى $HS{:}{-}{-}\overset{\delta+}{R}{-}{-}{:}SH$ (انظر مسألة ٧ – ٩) مما يؤدى إلى التحول الراسيمى .

مسألة ٧ – ١٦ لايتفاعل ROH مع NaBr ، ولكن إضافة حمض الكبريتيك تعطى RBr . كيف تعلل ذلك .

• Br^- عبارة عن قاعدة برونستد ضعيفة جداً ، وبذلك لايستطيع أن يحل محل القاعدة القوية OH^- . وفى وجود الحمض ، يتكون أولا $R\overset{+}{O}H_2$ ، وعندئذ يحل Br^- محل H_2O ، وهى قاعدة ضعيفة جداً وتمثل مجموعة تاركة جيدة .

مسألة ٧ — ١٧ تتفاعل النشادر مع RCH_2X لتعطى ملح أمونيوم $RCH_2NH_3^+X^-$. بين الحالة الانتقالية مع بيان الشحنات الجزيئية .

$$H_3\overset{\delta+}{N}\cdots\underset{H\ \ R}{\overset{H}{C}}\cdots\overset{\delta-}{X}$$

• تكتسب ذرة النتروجين شحنة جزئية موجبة $\delta+$ عند بدء تكوينها الرابطة .

مسألة ٧ — ١٨ اشرح السبب فى عدم مشاركة كلوريد النيوبنتيل $(CH_3)_3CCH_2Cl$ ، وهو كلوريد الكيل ١° ، فى تفاعلات S_N2 النمطية .

• تتسبب مجموعة $(CH_3)_3C$ فى إعاقة هجوم النيوكليوفيل من الجانب الخلفى .

مسألة ٧ — ١٩ على ضوء نظرية الحالة الانتقالية ، اشرح تأثيرات المذيب التالية : (أ) يزداد معدل التحلل بالمذيب لهاليد الكيل RX ٣° ، بزيادة قطبية المذيب النيوكليوفيل البروتى (:SH) ، مثل :

$$H_2O > HCOOH > CH_3OH > CH_3COOH$$

(ب) يقل معدل التفاعل S_N2 ، $:Nu^- + RX^- \rightarrow RNu + :X^-$ ، قليلا بزيادة قطبية المذيب البروتى .

(جـ) يزداد معدل التفاعل S_N2 ، $Nu + RX \rightarrow RNu^+ + :X^-$ ، بزيادة قطبية المذيب .

(د) يزداد معدل التفاعل فى (ب) كثيراً عند استخدام مذيب قطبى لابروتى .

• تقوم المذيبات القطبية بتقليل الاثنالبى للمواد المتفاعلة المشحونة وكذلك الحالات الانتقالية المشحونة ، وتثبيتها . وكلما زاد انتشار الشحنة على الصنف ، قل تأثير المذيب القطبى فى هذا التثبيت — انظر جدول ٧ — ٢ .

جدول ٧ — ٢

الحالة الأساسية (GS)	الحالة الانتقالية (TS)	الشحنة النسبية	أثر التغير فى المذيب	$\Delta H^{\ddagger}$	المعدل
(أ) $RX + HS:$	$HS:\cdots\overset{\delta+}{R}\cdots\overset{\delta-}{X}\cdots HS:$	لاشىء فى GS شحنة فى TS	H أقل (TS)	تقل	يزيد
(ب) $RX + Nu^-$	$\overset{\delta-}{Nu}\cdots R\cdots\overset{\delta-}{X}$	كاملة فى GS منتشرة فى TS	H أقل (GS) $>H(TS)$	تزيد	يقل
(جـ) $RX + Nu$	$\overset{\delta+}{Nu}\cdots R\cdots\overset{\delta-}{X}$	لاشىء فى GS شحنة فى TS	H أقل (TS)	تقل	يزيد
(د) مثل (ب)			ارتفاع H^*(GS) $>H(TS)$	تقل	يزيد

• المذيبات اللابروتية لاتذوب الأيونات .

مسألة ٧ – ٢٠ قارن نيوكليوفيلية (معدل فاعلية S_N2) لكل من :

(أ) H_2O ، OH^- ، CH_3O^- $CH_3C(=O)-O^-$

(ب) NH_3 ، PH_3

• (أ) عندما يكون الموقع النيوكليوفيلي هو نفس الذرة (هنا ذرة أكسجين) ، فإن النيوكليوفيلية تتوازى مع القاعدية . وعلى هذا الأساس يكون الترتيب : $CH_3O^- > OH^- > CH_3COO^- > H_2O$

(ب) عندما تختلف الذرات المهاجمة ، ولكنها تقع فى نفس العائلة (المجموعة) من الجدول الدورى ، تكون الذرة الأكثر فاعلية هى الذرة ذات الوزن الذرى الأكبر . وعلى هذا الأساس يكون $PH_3 > NH_3$ ، وهذا الترتيب مضاد لترتيب القاعدية .

مسألة ٧ – ٢١ يتحلل المركب $H_2C{=}CHCH_2Cl$ بالمذيب أسرع من $(CH_3)_3CCl$. علل ذلك

• يتم التحلل بالمذيب بميكانيكية S_N1 . وتعتمد معدلات التفاعل النسبية للمواد المتفاعلة المختلفة فى تفاعلات S_N1 ، على ثبات أيونات الكربونيوم الوسيطة . لذلك يصبح $H_2C = CHCH_2Cl$ أكثر نشاطاً لأن

$$[H_2C{=}C{=}CH_2]^+$$

يكون أكثر ثباتاً من $(CH_3)_3C^+$. (انظر مسألة ٦ – ٣٩ لبيان الشرح المماثل لثبات شق الأليل) .

مسألة ٧ – ٢٢ على ضوء كل من : (أ) التأثير الإزاحى ، (ب) العوامل الفراغية ، علل النقص فى ثبات R^+ :

$$Me_3\overset{+}{C} > Me_2\overset{+}{C}H > Me\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

• (أ) بالمقارنة بالهيدروجين ، تعتبر المجموعة R ذات إزاحة طاردة للألكترونات . ويؤدى استبدال الهيدروجين على ذرة الكربون الموجبة بمجموعات مثيل CH_3 ، إلى انتشار الشحنة الموجبة مما يساعد على تثبيت R^+ .

(ب) يساهم التسارع الفراغى كذلك فى هذا الترتيب المذكور لثبات R^+ . ويوجد نوع ما من التوتر الفراغى بين مجموعات المثيل الثلاث فى $Me_3C{-}Br$ ، التى تفصلها زوايا ١٠٩° (sp^3) ، ويقل هذا التوتر إذا تم فصلها بعضها عن بعض بزوايا ١٢٠° فى الكاتيون R^+ ، وفيه تستخدم ذرة الكربون أوربيتالات sp^2 المهجنة .

مسألة ٧ – ٢٣ فيما يلى المعدلات النسبية المشاهدة لتكوين الكحولات من هاليدات الألكيل فى ٨٠٪ ماء ، و ٢٠٪ إيثانول عند ٢٥°م . كيف تعلل القيمة الصغرى للمركب $(CH_3)_2CHBr$.

المركب	CH_3Br	CH_3CH_2Br	$(CH_3)_2CHBr$	$(CH_3)_3CBr$
المعدل النسبى	٢١٤٠	١٧١	٤,٩٩	١٠١٠

• تتفاعل الهاليدات الثلاثة الأولى أساساً بميكانيكية S_N2 . وتقل الفعالية بزيادة استبدال الهيدروجين بمجموعات المثيل على ذرة الكربون المعرضة للهجوم ، وذلك نتيجة لزيادة الإعاقة الفراغية . ويؤدى التغير نحو ميكانيكية S_N1 إلى ارتفاع كبير فى نشاط $(CH_3)_3CBr$.

مسألة ٧ – ٢٤ فسر ما لوحظ من أن RCl يتحلل مائياً ببطء إلى ROH ولكن سرعة التفاعل تزداد إذا أضيفت كميات صغيرة من KI كحافز إلى خليط التفاعل .

• أيون اليود I^- نيوكليوفيل قوى ، وهو يتفاعل بسرعة مع RCl ليعطى RI . كذلك يعتبر I^- مجموعة تاركة أفضل من Cl^- ، وبذلك يتحلل RI مائياً بسرعة ، ليعطى ROH ، ويتولد I^- الذى يتفاعل مرة أخرى وهكذا .

$$RCH_2Cl + H_2O \xrightarrow{slow} RCH_2OH + Cl^-$$

$$RCH_2Cl \xrightarrow{+I^-\,(fast)} RCH_2I \xrightarrow{+H_2O\,(fast)} RCH_2OH \quad (-I^-)$$

مسألة ٧ — ٢٥ قارن صلاحية كل من أنيونات الأسيتات (CH_3COO^-) والفينوكسيد $(C_6H_5O^-)$ ، والبنزين سلفونات $(C_6H_5SO_3^-)$ ، كمجموعات تاركة ، إذا كانت القوة الحمضية لأحماضها القرينة مقدرة بقيم pK_a هى ٤,٥ ، ١٠,٠ ، ٢,٦ على الترتيب .

• أفضل المجموعات التاركة هى أضعف القواعد $C_6H_5SO_3^-$ ، وأقلها شأناً $C_6H_5O^-$ ، وهو أقواها كقاعدة .

مسألة ٧ — ٢٦ يتفاعل RBr مع $AgNO_2$ ليعطى RONO ، RNO_2 . كيف تعلل ذلك

• أيون النتريت

$$\left[:\ddot{N} \begin{matrix} \diagup \ddot{O}: \\ \diagdown\!\!\diagdown \ddot{O}: \end{matrix} \right]^-$$

به موقعين نيوكليوفيليين مختلفين هما ذرة النتروجين N وأى من ذرتى الأكسجين O . ويتكون RNO_2 بالتفاعل مع زوج الألكترونات غير المرتبط فى ذرة النتروجين ، بينما يتكون RONO بالتفاعل مع ذرة الأكسجين . وتسمى الأنيونات التى يوجد بها موقعان نيوكليوفيليان باسم التعامل المزدوج 'ambident' .

تفاعلات الإزالة

تتضمن تفاعلات الإزالة (نزع الحمض الهالوجينى) ، نزع ذرة هالوجين وذرة هيدروجين من ذرتى كربون متجاورتين ، لتكوين رابطة ثنائية بين هاتين الذرتين . ويسمى هذا فى بعض الأحيان ، إزالة — بيتا ، والكاشف المستخدم عادة لنزع HX هو القاعدة القوية KOH فى الكحول (قارن قسم ٦ — ٢) .

$$\underset{\text{هاليداثيل}}{H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C_\beta}}}}-\overset{H}{\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C_\alpha}}}}-H} \xrightarrow{alc.\ KOH} \underset{\text{اثيلين}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H} + HX\ (\text{as KX and } H_2O)$$

بروميد ع — بروبيل $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_3CH{=}CH_2$ Propene بروبين

كلوريد بيوتيل ثانوى $CH_3CHClCH_2CH_3 \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_3CH{=}CHCH_3$ سس وترانس ٢ — بيوتين

وتتنافس تفاعلات الإزالة مع تفاعلات الاستبدال (انظر جدول ٧ — ٣ ، ص ١٣٦ ، جدول ٧ — ٤)

جدول ٧ – ٣ تفاعلات الإزالة بميكانيكية E1 ، E2

	E 1	E 2
الخطوات	اثنتان: (١) $H-C-C-L \xrightarrow{slow} H-C-C^{+} + L^{-}$ وسيط R^{+} $H-C-C^{+} \xrightarrow[-H^{+}]{fast} -C{=}C-$	واحدة: $B^{:-} + H-C-C-L \longrightarrow B{:}H + C{=}C + {:}L^{-}$
الحالات الانتقالية	$H-C-C^{\delta+}\cdots L^{\delta-}\cdots HS{:}$ $H\overset{\delta+}{S}{:}\cdots H\cdots C{=}C^{\delta+}$	$\overset{\delta-}{B}{:}\cdots H$ $-C{=}C-$ $\overset{\delta-}{L}\cdots HS{:}$
	تعنى E 1	تعنى E 2
الكيناتيكية	من الرتبة الأولى المعدل $= k[RL]$ التأين يحدد المعدل أحادية الجزىء	من الرتبة الثانية المعدل $= k[RL][{:}B^{-}]$ ثنائية الجزىء
الكيمياء الفراغية	ليست لها نوعية فراغية	إزالة مضادة جانبية إذا امتنعت المضادة)
الفعالية الترتيب العامل	٣° > ٢° > ١° > RX ثبات R^{+}	٣° > ٢° > ١° > RX ثبات الألكينات (قاعدة سايتزف)
التعدلات	شائعة	لاتوجد
أثر نظير الديوتيريوم	لايوجد	ملحوظ
التفاعل المنافس	S_N1	S_N2
	تساعد على حدوث E1	تساعد على حدوث E2
مجموعة الألكيل	٣° > ٢° > ١°	٣° > ٢° > ١°
فقد الهيدروجين	لا أثر له	زيادة الحمضية.
القاعدة القوة التركيز	ضعيفة منخفض	قوية عالى
المجموعة التاركة	قاعدة ضعيفة $I^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > F^{-}$	قاعدة ضعيفة $I^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > F^{-}$

جدول ٧ – ٤ E ضد S

	تساعد على حدوث E2	تساعد على حدوث S_N2
تركيب مجموعة الألكيل	١° < ٢° < ٣°	٣° < ٢° < ١°
الكاشف	قاعدة برونستد قوية وضخمة	نيوكليوفيل قوى
درجة الحرارة	مرتفعة	منخفضة
مذيب ضعيف القطبية	نعم	لا
	تساعد على حدوث E2	تساعد على حدوث S_N1
تركيب R	١° < ٢° < ٣°	١° < ٢° ≪ ٣°
القاعدة		
القوة	قوية	ضعيفة جداً
التركيز	عالى	منخفض

مسألة ٧ – ٢٧ بفرض أن الإزالة المضادة هى المفضلة ، وضح النوعية الفراغية لتفاعل إزالة هاليد الهيدروجين E2 ، وذلك عن طريق التنبؤ بالنواتج المتكونة من (أ) ميزو ، (ب) أى من أنانتيومرات ٢,٣ – ثنائى بروموبيوتان . استخدم إسقاط الوتد – الركاب 'wedge - sawhorse' وإسقاط نيومان .

• (أ)

ميزو سس أو (*E*) – ٢ – برومو – ٢ – بيوتين

(ب)

(R, R) أنانتيومر ترانس أو (*Z*) – ٢ – برومو – ٢ – بيوتين

مسألة ٧ – ٢٨ إزالة هاليد الهيدروجين من ثنائى الهاليدات المتجاورة بواسطة الفلزات النشيطة (Mg أو Zn) عبارة عن إزالة مضادة تنبأ بالنواتج من (أ) ميزو ، (ب) أى من أنانتيومرات ٢،٣ – برومويبوتان .

• (أ)

Mg + [Newman: Br (أعلى)، H، Me / Me، H، Br (أسفل)] $\xrightarrow{\text{anti elimination}}$ [H، Me / Me، H] + $MgBr_2$

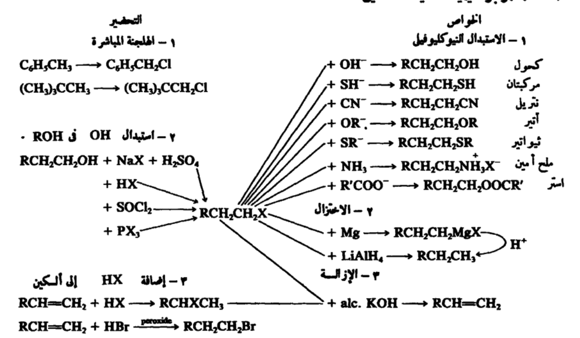
ميزو — ترانس – ٢ – بيوتين

(ب)

Mg + [Newman: Br (أعلى)، Me، H / Me، H، Br (أسفل)] $\xrightarrow{\text{anti elimination}}$ [Me، H / Me، H] + $MgBr_2$

أنانتيومر (S, S) — سس – ٢ – بيوتين

٧ ــ ٤ موجز كيمياء هاليدات الكيل



مســائل إضــافية

مسألة ٧ – ٢٩ فسر المشاهدات التالية : (أ) تكون تفاعلات S_N1 ، $E1$ للمركب RX ٣° لها نفس المعدل فى مذيب قطبى مثل الماء .

(ب) $(CH_3)_3CI + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HI$ ولكن $(CH_3)_3CI + OH^- \rightarrow (CH_3)_2C = CH_2 + H_2O + I^-$

(جـ) المركب CH_3CH_2I يفقد HI مع القواعد القوية أسرع من فقد المركب CD_3CH_2I للمركب DI .

• (أ) الخطوة المحددة للمعدل هي نفسها في كل من تفاعلات E1 ، S_N1 :

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} \xrightarrow{slow} R^+ + X^-$$

وبهذا تتساوى المعدلات . (ب) عند غياب القاعدة القوية ، وفي وجود المذيب النيوكليوفيل ، يتحلل المركب RX ٣° بالمذيب في تفاعل S_N1 . وعند وجود القاعده القوية (OH^-) يدخل RX ٣° أساساً في تفاعل إزالة E2 . (جـ) هذا التفاعل تفاعل إزالة E2 ، وتنكسر الرابطة C—H (أو C—D) في الخطوة المحددة للمعدل ، ويحدث كسر الرابطة C—H بمعدل أكبر من كسر الرابطة الأقوى C—D . وتسمى النسبة بين ثوابت المعدل k_H/k_D بتأثير النظير 'isotope effect' .

مسألة ٧ — ٣٠ اذكر الناتج العضوى في تفاعلات الاستبدال التالية . المذيب موضح فوق السهم

(أ) $HS^- + CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$

(ب) $I^- + (CH_3)_3CBr \xrightarrow{HCOOH}$

(جـ) ناتجين $CH_3CH_2Br + AgCN \longrightarrow$

(د) $CH_3CHBrCH_3 + CH_3\ddot{N}H_2 \longrightarrow$

(هـ) $CH_3CHBrCH_3 + (CH_3)_2\ddot{S}: \longrightarrow$

(و) $CH_3CH_2Br + :P(C_6H_5)_3 \longrightarrow$

(ز) $CH_3CH_2Br + \left[S-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{S}}-O \right]^{2-}$ (أيون ثيوكبريتات) $\longrightarrow$

(أ) (مركبتان) $CH_3CH_2CHSHCH_3$ (٦٣١)

(ب) RX ٣° يدخل في تفاعل تحلل بالمذيب S_N1 $(CH_3)_3CO\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$

(جـ) أيون مزدوج التعامل (مسألة ٧ — ٢٦) $:C{\equiv}N:^-$; $CH_3CH_2CN + CH_3CH_2NC$

(د) ملح أمونيوم ; $\left[(CH_3)_2CH\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}CH_3 \right]^+ Br^-$

(هـ) ملح سلفونيوم ; $[(CH_3)_2CHS(CH_3)_2]^+Br^-$

(و) ملح فوسفونيوم ; $[CH_3CH_2P(C_6H_5)_3]^+Br^-$

(ز) S موقع أكثر نيوكليوفيلية من O ; $CH_3CH_2-S-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{S}}-O^-$

مسألة ٧ — ٣١ اذكر نواتج التفاعلات التالية ، ثم وضح ما إذا كانت الميكانيكية S_N1 أو S_N2 أو E1 أو E2 .

(أ) $CH_3CH_2CH_2Br + LiAlH_4$

(ب) $(CH_3)_3CBr + C_2H_5OH$, heat at 60 °C

(جـ) $CH_3CH{=}CHCl + NaNH_2$

(د) $BrCH_2CH_2Br + Mg$ (ether)

(هـ) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Mg$ (ether)

(و) $CH_3CHBrCH_3 + NaOCH_3$ in CH_3OH

• (أ) $CH_3CH_2CH_3$ ؛ تفاعل S_N2 ، ويحل H^- : من AlH_4^- محل Br^- .

(ب)

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow Br^- + (CH_3)_3C^+ \xrightarrow[-H^+]{CH_3CH_2OH} (CH_3)_3COCH_2CH_3 + CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$

$3°RX$ — رئيسى (S_N1) — ثانوى $(E1)$ فى غياب القاعدة .

(جـ) $CH_3CH{=}CHCl + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH + NH_3 + NaCl$ (E2)

هاليدات الفاينيل خاملة تماماً تجاه تفاعلات S_N2

(د) $BrCH_2CH_2Br + Mg \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + MgI_2$

هذا نوع من إزالة E2 عن طريق يوديد الكيل مغنسيوم

$$Mg + BrCH_2CH_2Br \longrightarrow Br\overset{+}{Mg}\,\overset{-}{:}CH_2{-}CH_2{-}Br \longrightarrow MgBr_2 + H_2C{=}CH_2$$

(هـ) يشبه هذا التفاعل مثيله فى (د) . وهو تفاعل S_N2 داخلى .

$$H_2C\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Mg \longrightarrow H_2C\begin{matrix}\overset{-}{C}H_2\ MgBr^+\\CH_2{-}Br\end{matrix}\xrightarrow{S_N2}\ H_2C\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + MgBr_2$$

(و) يدخل RBr °٢ فى كلا التفاعلين E2 ، S_N2 ، ليكون بروبيلين وأيسوبروبيل مثيل أثير .

$$CH_3CHBrCH_3 + \overset{+}{Na}\overset{-}{O}CH_3\,(CH_3OH) \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

مسألة ٧ — ٣٢ ارسم الصيغ التركيبية للنواتج العضوية الهامة فى التفاعلات التالية ، ثم وضح طريقة تكوينها .

(أ) ٢,٣ — ثنائى ميثيل — ٢ — بروموبيوتان + $NaNH_2$ فى الديكان (حرارة) .

(ب) $CH_3I + NaNO_2$ ، (جـ) $CHCl_3 + (CH_3)_3CO^-K^+ + H_2C{=}CH_2$

• (أ)

$$CH_3{-}\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}CH_3 + NH_2^- \longrightarrow CH_3{-}\overset{CH_3}{C}{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH_3 + NH_3 + Br^- \quad (E2)$$

(ب) CH_3NO_2 + قليل من CH_3ONO ؛ تفاعل S_N2 (NO_2^- أيون تعامل مزدوج)

(جـ) تنتزع القاعدة القوية H^+ ويفقد الكربانيون CCl_3^- : أيون كلور Cl^- ليعطى ثنائى كلوروكربين نشيط يضيف إلى $C = C$.

$$H{:}\underset{Cl}{\overset{Cl}{\ddot{C}}}{:}Cl \xrightarrow[-H^+]{Me_3CO^-} \left[{:}\underset{Cl}{\overset{Cl}{\ddot{C}}}{:}Cl\right]^- \xrightarrow{-Cl^-} \left[\underset{Cl}{\overset{Cl}{\ddot{C}}}\right] \xrightarrow{H_2C{=}CH_2} \begin{matrix}H_2C{-}CH_2\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ \diagup\ \diagdown\\ Cl\quad Cl\end{matrix}$$

إزالة — ألفا

مسألة ٧ ــ ٣٣ فسر خمول المركب ثنائى الحلقة التالى تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية :

$$CH_3-C-CH_3 \text{ (bicyclic: } H_2C,\ CH,\ CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ C-Cl)$$

• على الرغم من أن هذا المركب RCl ٣° ، فهو لا يدخل فى تفاعل S_N1 ، لأن ذرة الكربون الممثلة لرأس المعبر والمرتبطة بالكلور ، جزء من تركيب جامد . وبذلك لاتستطيع أن تكون أيون R^+ مستو . ولايسمح التركيب ثنائى الحلقة بحدوث هجوم نيوكليوفيل من الجانب الخلفى على ذرة الكربون ، وبذلك يستبعد حدوث ميكانيكية S_N2 .

مسألة ٧ ــ ٣٤ هل تقوم الذرة أو المجموعة المجاورة فى كل من الأيونات R^+ التالية ، بتثبيت الشحنة الموجبة أو عدم تثبيتها ؟ فسر ذلك .

(أ) $F_3C-\overset{+}{C}-$ (ب) $:\ddot{F}_3C^+$ (جـ) $H_2\ddot{N}-\overset{+}{C}-$ (د) $H_3\overset{+}{N}-\overset{+}{C}-$

• (أ) الكاتيون غير مثبت . تتسبب ذرات الكلور الساحبة للألكترونات القوية ، فى ظهور شحنة موجبة جزئية S^+ على الذرة المجاورة لذرة الكربون الموجبة C^+ .

$$F \leftarrow \overset{\delta+}{C}(F)(F) \leftarrow \overset{+}{C}-$$

(تشير الأسهم إلى اتجاه سحب الكثافة الألكترونية)

(ب) الكاتيون مثبت . لكل ذرة فلور زوج من الألكترونات غير المرتبطة فى أوربتال p ويمكن إزاحته إلى $-\overset{+}{C}-$ عن طريق تداخل أوربتال $p-p$.

$$\left[F{=}C{=}F \;(=F)\right]^+$$

(جـ) الكاتيون مثبت . يستطيع زوج الألكترونات غير المرتبطة الموجودة على ذرة النتروجين أن يساهم فى تثبيت ذرة الكربون الموجبة C^+ .

$$\left[H_2\overset{+}{N}{=}C-\right]^+$$

(د) غير مثبت . ذرة النتروجين المجاورة عليها شحنة موجبة .

مسألة ٧ ــ ٣٥ كقاعدة عامة ، يكون RX ١° هو الأقل نشاطاً فى تفاعلات التحلل بالمذيب S_N1 كيف تفسر النشاط الكبير الملحوظ فى استبدالات S_N1 بالنسبة للمركب $ClCH_2OCH_2CH_3$ فى الأيثانول .

• يعزى تفاعل S_N1 السريع إلى ثبات أيون C^+ المجاور للأكسجين $-\ddot{O}-$. ويمكن لأوربتال p الخالى على C^+ أن يتداخل مع أوربتال p فى ذرة الأكسجين ، مما يساعد على عدم تحديد مكان الشحنة الموجبة . ويتفاعل الأيون عند ذلك مع الكحول النيوكليوفيل ليعطى أثيراً .

$$CH_3CH_2-O-CH_2Cl \longrightarrow Cl^- + \left[CH_3CH_2-\ddot{O}-\overset{+}{C}H_2 \leftrightarrow CH_3CH_2-\overset{+}{O}{=}CH_2 \right] \xrightarrow[-H^+]{+C_2H_5OH} CH_3CH_2-O-CH_2OC_2H_5$$

مسألة ٧ – ٣٦ كيف تعلل المشاهدات عند تسخين (S) - $CH_3CH_2CH_2CH\ ID$ فى محلول الأسيتون مع NoI :
(أ) حدوث تحول راسيمى للأنانتيومر . (ب) إذا وجد اليود المشع I^{-*} بوفرة ، يصبح معدل التحول الراسيمى ضعف المعدل الذى يدخل به اليود المشع فى المركب .

• (أ) بما أن الأنانتيومرات ذات طاقات متساوية ، فإن التفاعل يسرى فى كلا الاتجاهين حتى يتكون خليط اتزان راسيمى .

$$I^- + CH_3CH_2CH_2-\underset{H}{\overset{D}{C}}-I \underset{inversion}{\overset{inversion}{\rightleftharpoons}} I-\underset{H}{\overset{D}{C}}-CH_2CH_2CH_3 + I^- \quad (\text{تفاعل } S_N2)$$

(R) (S)

(ب) كل أيون مشع من اليود I^{-*} يدخل فى المركب يعطى جزيئاً واحداً من الأنانتيومر . ويعطى كل جزىء من الجزيئات غير المتفاعلة ، مع جزىء من الأنانتيومر الناتج عن دخول I^{-*} خليطاً راسيمياً . وبما أن التحول الراسيمى يشمل جزيئين مقابل دخول أيون واحد من I^{-*} ، فإن معدل التحول الراسيمى يصبح ضعف معدل تفاعل I^{-*} .

مسألة ٧ – ٣٧ وضح أثر مايلى على معدل تفاعلات S_N1 ، S_N2 : (أ) مضاعفة تركيز المادة المتفاعلة (RL) أو Nu^- . (ب) استخدام خليط من الأيثانول والماء ، أو الأسيتون فقط كمذيب (جـ) زيادة عدد مجموعات R على ذرة الكربون المتصلة بالمجموعة التاركة L (د) استخدام Nu^- قوى .

• (أ) مضاعفة أى من [RL] أو [Nu^-] يضاعف معدل تفاعل S_N2 . بالنسبة لتفاعل S_N1 . فإن المعدل لايتضاعف إلا بمضاعفة [RL] فقط ، ولايتأثر بأى تغير فى [Nu^-] .

(ب) لخليط الأيثانول مع الماء ثابت عزل كهربائى كبير ، ولذلك فهو يزيد من معدل تفاعلات S_N1 ولايكون لهذا عادة أثر كبير على تفاعلات S_N2 . وللأسيتون ثابت عزل كهربائى منخفض ، وهو مذيب لابروتى ويساعد على حدوث تفاعلات S_N2 .

(جـ) زيادة عدد مجموعات R على موقع التفاعل تزيد من سرعة تفاعل S_N1 عن طريق إزاحة الألكترونات وزيادة ثبات R^+ . ويكون التأثير عكس ذلك بالنسبة لتفاعلات S_N2 لأن مجموعات R الضخمة تعيق تكوين الحالة الانتقالية فراغياً ، وترفع من قيمة $\Delta H^\ddagger$.

(د) النيوكليوفيلات القوية تساعد على حدوث تفاعلات S_N2 ، ولا تؤثر على تفاعلات S_N1 .

مسألة ٧ – ٣٨ رتب بروميدات الكيل التالية تبعاً لانخفاض نشاطها فى التفاعلات المبينة :

(I) $CH_3\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2CH_3$ (II) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ (III) $CH_3CH_2\underset{Br}{C}HCH_2CH_3$

(أ) تفاعلات S_N1 ، (ب) تفاعلات S_N2 ، (جـ) فعاليتها بالنسبة لنترات الفضة الكحولية .

• (أ) النشاط تجاه ميكانيكية S_N1 هو ٣° (I) > ٢° (III) > ١° (II) .
(ب) الترتيب العكسى لفعاليتها تجاه تفاعلات S_N2 يعطى ١° (II) > ٢° (III) > ٣° (I) .
(جـ) يساعد أيون الفضة Ag^+ على حفز تفاعلات S_N1 ، والفعالية هى ٣° (I) > ٢° (III) > ١° (II) .

مسألة ٧ – ٣٩ اذكر تركيب كل الألكينات الناتجة ، وضع خطاً تحت الناتج الرئيسى المتوقع من تفاعلات الإزالة E2 لكل من :
(أ) ١ – كلوروبنتان ، (ب) ٢ – كلوروبنتان

• (أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

هاليد الألكيل المستخدم ١°، وبذلك يتكون ألكين واحد

(ب) $CH_3CH_2CH_2CH(Cl){-}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 + \underline{CH_3CH_2CH{=}CHCH_3}$

هاليد الألكيل ٢°، وهو محاط بمجموعتى R، وبذلك يتكون الكينين. ويتكون الناتج الرئيسى من الألكين الأكثر استبدالا لزيادة ثباته.

مسألة ٧ — ٤٠ كيف يمكن استخدام تحليل الأشكال الفراغية فى تفسير تكون نسبة ٦ : ١ من ترانس — ٢ — بيوتين إلى أيسومر السس، عند نزع كلوريد الهيدروجين من ٢ — كلوروبيوتين؟

هناك شكلان فراغيان بالنسبة لكل أنانتيومر، ينتج من نزع الهيدروجين والكلور من أوضاع مضادة لبعضها

(I) [Newman: Cl, H_3C, H / H, CH_3, H] $\xrightarrow{B:}$ $[\ldots B{:}{-}{-}H\ldots]^{\ddagger}$ $\longrightarrow$ ترانس ٢ — بيوتين

(II) [Newman: Cl, H, CH_3 / H, CH_3, H] $\xrightarrow{B:}$ $[\ldots B{:}{-}{-}H\ldots]^{\ddagger}$ $\longrightarrow$ سس — ٢ — بيوتين

والشكل الفراغى I أقل ازدحاماً، والتالى حالته الانتقالية أقل من التالى الشكل الفراغى II، وتكون $\Delta H^{\ddagger}$ أقل، ومعدل التفاعل أكبر، وهذا يفسر تكون كية أكبر من أيسومر الترانس، الذى ينتج عن الشكل I، وتكون كية أصغر من أيسومر السس من الشكل الفراغى II.

مسألة ٧ — ٤١ يستخدم بيوتوكسيد البوتاسيوم الثلاثى $K^+\bar{O}CMe_3$ كقاعدة فى تفاعلات E_2.

(أ) كيف يمكن مقارنة فاعليته مع فاعلية أثيل أمين $CH_3CH_2NH_2$؟ (ب) قارن فعاليته فى كل من المذيبين، كحول البيوتيل الثلاثى، وثنائى مثيل سلفوكسيد (DMSO).

(أ) $K^+\bar{O}CMe_3$ أكثر فعالية لأنه أكثر قاعدية. ونظراً لحجمه الكبير فإن تفاعلات S_N2 تصبح مستبعدة.

(ب) فعاليته أكبر فى المذيب اللابروتى DMSO، لأن أنيونه القاعدى لايتذوب فيه. ويقلل كحول البيوتيل الثلاثى Me_3COH من فعالية Me_3CO^- لتكوين رابطة هيدروجينية.

مسألة ٧ — ٤٢ وضح السبب فى أن التفاعلات التالية قد تستخدم، وقد لاتستخدم كتفاعلات تخليقية.

(أ) $$(CH_3)_3C{-}O^- + (CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow{S_N2} (CH_3)_3C{-}O{-}C(CH_3)_3 + Cl^-$$

(ب) $$H_2O + CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{100\,^\circ C} CH_3CH{=}CH_2$$

• (أ) $3°\ RX$ لايدخل فى تفاعلات الاستبدال S_N2 ، وتؤدى القواعد القوية ، بدلا من ذلك إلى تفاعل إزالة E2 مكونة $CH_2 = C(CH_3)_2$.

(ب) الماء ضعيف القاعدية إلى حد كبير ، ولا يتسبب فى إزالة E2 . ولا يحدث تفاعل E1 لأن $\Delta H^{\neq}$ للحالة الانتقالية المؤدية إلى تكوين الأيون المبدئى R_2CH^+ تكون كبيرة جداً والمعدل بالغ الانخفاض .

مسألة ٧ – ٤٣ اشرح تكون مايلى :

$$CH_3CH{=}CH{-}CH_2CN \quad \text{and} \quad CH_3{-}\underset{}{\overset{CN}{\overset{|}{C}}}H{-}CH{=}CH_2$$

من تفاعل CN^- مع ١ – كلورو– ٢ – بيوتين ، $CH_3CH = CHCH_2Cl$.

• يتكون ١ – سيانو – ٢ – بيوتين نتيجة لتفاعل S_N2 عند ذرة الكربون الطرفية .

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Cl + CN^- \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CN + Cl^-$$

ويمكن أن يحدث الهجوم بواسطة CN^- عند ذرة الكربون الثالثة C^3 حيث تسلك الكترونات π للرابطة الثنائية كنيوكليوفيل ، وتحدث إزاحة لأيون الكلور Cl^- فى تعدل أليل .

$$N{\equiv}C^{:-}\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}\underset{CN}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2 + Cl^- \quad (\text{تفاعل } S_N2')$$

مسألة ٧ – ٤٤ احسب معدل التفاعل بين C_2H_5I ، CN^- عندما يتفاعلان بميكانيكية S_N2 فى محلول يكون فيه تركيز كل منهما ٠,١ $mol\ dm^{-3}$ (٠,١ مولار) ، إذا علمت أن معدل التفاعل عند تركيز ٠,٠١ $mol\ dm^{-3}$ (٠,٠١ مولار) هو ٥,٤٤ × ١٠$^{-9}$ $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$.

• تتناسب المعدلات مع حاصل ضرب التركيزات :

$$\frac{(mol\ dm^{-3}\ ٠,١)\ (mol\ dm^{-3}\ ٠,١)}{(mol\ dm^{-3}\ ٠,٠١)\ (mol\ dm^{-3}\ ٠,٠١)} = \frac{\text{المعدل}}{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}\ ٥,٤٤ \times ١٠^{-9}}$$

إذن المعدل = ٥,٤٤ × ١٠$^{-7}$ $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$.

مسألة ٧ – ٤٥ اذكر التفاعلات التى تحدث فى الاختبارات التى يمكن إجراؤها بسرعة فى أنبوبة اختبار للتمييز بين المركبات التالية : هكسان ، $CH_3CH = CHCl$ ، $H_2C = CHCH_2Cl$ ، $CH_3CH_2CH_2Cl$.

• يمكن تمييز الهكسان بسهولة عن بقية المركبات الثلاثة الأخرى ، لأنه يعطى اختباراً سالباً لأيون الكلور ، بعد إجراء الصهر مع فلز الصوديوم، ومعاملته بنترات الفضة المحمضة. ويتم تمييز المركبات الثلاثة الباقية عن بعضها البعض، بتفاعلها مع محلول نترات الفضة الكحولى . المركب $CH_3CH = CHCl$ عبارة عن كلوريد فاينيل ، ولا يتفاعل حتى بالتسخين ، أما $H_2C = CHCH_2Cl$ ، فهو أكثرها فاعلية (أليل) ، ويرسب كلوريد الفضة على البارد ، على حين يعطى $CH_3CH_2CH_2Cl$ راسباً من كلوريد الفضة بعد التسخين مع الكاشف .

مسألة ٧ ـ ٤٦ هل التفاعلات التالية هي أساساً تفاعلات استبدال أو تفاعلات إزالة .

(أ) $CH_3CH_2CH_2Cl + I^- \longrightarrow$

(ب) $(CH_3)_3CBr + CN^-$ (ethanol) $\longrightarrow$

(جـ) $CH_3CHBrCH_3 + OH^-$ (H_2O) $\longrightarrow$

(د) $CH_3CHBrCH_3 + OH^-$ (ethanol) $\longrightarrow$

(هـ) $(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow$

(أ) استبدال S_N2 . I^- نيوكليوفيل جيد وقاعدة ضعيفة

(ب) إزالة E2 . هاليد ٣° وقاعدة قوية نوعاً ما .

(جـ) استبدال S_N2 أساساً .

(د) إزالة E2 أساساً . ويساعد المذيب الأقل قطبية من المذيب المستخدم في (جـ) على حدوث تفاعل E2

(هـ) استبدال S_N1 . الماء ليس قاعدياً بما فيه الكفاية كي ينزع بروتون محدثاً الإزالة .

الفصل الثامن

الالكاينات والدايينات

Alkynes and Dienes

٨ — ١ الالكاينات

التسمية والتركيب :

الألكاينات أو الأسيتيلينات $(C_nH_{2n}—2)$ بها رابطة ثلاثية $— C \equiv C —$ ، وهى أيسومرية مع الألكادايينات التى تحتوى على رابطتين ثنائيتين . وطبقاً لتسمية IUPAC يرمز للرابطة الثلاثية بالمقطع « واين yne — » .

والأسيتيلين C_2H_2 ، عبارة عن جزىء خطى تستخدم فيه ذرتا الكربون أوربتال sp المهجن لتكوين رابطتى سيجما بزاوية ١٨٠° ، على حين تكون أوربتالات p غير المهجنة رابطتى π .

مسألة ٨ — ١ اذكر أسماء IUPAC للمركبات التالية :

(أ) $CH_3C{\equiv}CCH_3$ (د) $HC{\equiv}C{-}CH_2CH{=}CH_2$

(ب) $CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$ (هـ) $HC{\equiv}C{-}CH_2CH_2Cl$

(جـ) $CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3$ (و) $CH_3CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$

(أ) ٢ — بيوتاين (د) ١ — بنتين — ٤ — واين

C = C لها الأولوية على C ≡ C وتعطى الرقم ا لأقل

(ب) ٢ — بنتاين (هـ) ٤ — كلورو — ١ — بيوتاين

(جـ) ٢,٢,٥ — ثلاثى مثيل — ٣ — هكساين . (و) ٥ — هبتين — ١,٣ — داى واين .

مسألة ٨ — ٢ أذكر الصيغ التركيبية وأسماء IUPAC لكل الألكاينات ذات الصيغة الجزيئية

(أ) C_5H_8 ، (ب) C_6H_{10} .

• (أ) ضع رابطة ثلاثية كلما أمكن ، فى ع — بنتان ، وأيسوبنتان ، ونيوبنتان ، ويعطى وضع رابطة ثلاثية فى سلسلة ع — بنتان ، $H — C \equiv C — CH_2CH_2CH_3$ (١ — بنتاين) ، $CH_3 — C \equiv C — CH_2CH_3$ (٢ — بنتاين) ، بينما يعطى أيسوبنتان مركباً واحداً ، هو ٣ — مثيل — ١ — بيوتاين .

$$H{-}C{\equiv}C{-}\overset{CH_3}{C}HCH_3 \quad \text{3-Methyl-1-butyne}$$

وذلك لأنه لا يمكن وضع الرابطة الثلاثية على ذرة كربون ٣° . ولا يمكن الحصول على الكاين من النيوبنتاين $(CH_3)_2C(CH_3)_2$

(ب) إدخال رابطة ثلاثية فى جزىء ء — هكسان يعطى

$$H—C\equiv C—CH_2CH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3—C\equiv C—CH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3CH_2—C\equiv C—CH_2CH_3$$

١ — هكساين ٢ — هكساين ٣ — هكساين

ويعطى أيسو هكسان إثنين من الألكاينات ، فى حين يعطى كل من ٣ — مثيل بنتان ، ٢،٢ — ثنائى مثيل بيوتان الكاين واحد فقط .

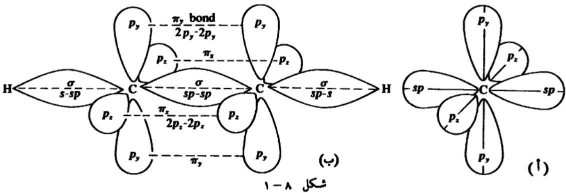
$$CH_3—C(CH_3)_2—C\equiv C—H \qquad HC\equiv C—CH(CH_3)CH_2CH_3 \qquad CH_3CH(CH_3)—C\equiv C—CH_3 \qquad CH_3CH(CH_3)CH_2C\equiv CH$$

٣،٣ — ثنائى مثيل ١ — بيوتاين ، ٣ — مثيل — ١ — بنتاين ، ٤ — مثيل — ٢ — بنتاين ، ٤ — مثيل — ١ — بنتاين

مسألة ٨ — ٣ ارسم نموذجاً لكل من (أ) ذرة كربون مهجنة sp ، (ب) C_2H_2 لتبين الروابط المتكونة بتداخل الأوربتالات .

• (أ) أنظر شكل ٨ — ١ (أ) . تم تهجين أحد أوربتالات p الثلاثة لذرة الكربون ، أما أوربتال p الآخرين غير المهجنين (p_y ، p_z) فهما متعامدان على بعضهما ، وكذلك على محور الأوربتالات المهجنة sp .

(ب) أنظر شكل ٨ — ١ (ب) . التداخل الجانبى بين أوربتالى p_z ، p_y على كل من ذرتى الكربون يكون روابط π_z ، π_y على الترتيب .



شكل ٨ — ١

مسألة ٨ — ٤ لماذا كانت الرابطة $C\equiv C$ (١٢٠ pm) أقصر من كل من $C=C$ (١٣٤ pm) ومن $C—C$ (١٥٤ pm) .

• تحاط أنوية ذرات الكربون فى $C\equiv C$ بستة الكترونات (من ثلاث روابط) ، بدلا من أربعة الكترونات أو الكترونين كما فى $C=C$ ، أو $C—C$ ، على الترتيب . ونظرا لزيادة الألكترونات الساترة 'shieldling electrons' فى الرابطة $C\equiv C$ ، فان ذرات الكربون بها تستطيع أن تقترب من بعضها أكثر ، وبهذا توفر تداخلا أكبر بين الأوربتالات ، وتؤدى إلى رابطة أقوى .

مسألة ٨ — ٥ وضح كيف يمكن لشكل الأوربتال فى $—C\equiv C—$ أن يفسر (أ) غياب الأيسومرات الهندسية فى $CH_3C\equiv CC_2H_5$ (ب) حمضية ذرة الهيدروجين الأسيتلينية ، ومثال ذلك ،

$$HC\equiv CH + NH_2^- \rightarrow HC\equiv C^{-}: + NH_3 \ (\text{٢٥} = pK_a)$$

• (أ) الروابط sp المهجنة خطية ، مما يستبعد إمكانية وجود إيسومرات السس والترانس ، التى توجد فيها المستبدلات على جوانب مختلفة من الرابطة المتعددة .

(ب) بتطبيق القاعدة « كلما زادت صفة أوربتال s فى الرابطة C—H زادت حمضية الهيدروجين ، يتضح أن ترتيب الحمضية فى الهيدروكربونات هو

$$\equiv C-H > =\overset{|}{C}-H > -\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$$

sp $\quad sp^2 \quad sp^3$

طرق التحضير المعملية :

١ — إزالة هاليدالهيدروجين من ثنائى الهاليدات التوأمية أو المتجاورة :

$$-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{X}{C}}- \text{ or } -\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{H}{C}}- \xrightarrow{alc.\ KOH} KX + H_2O + -\overset{H}{C}=\underset{X}{C}- \xrightarrow{NaNH_2} NaX + NH_3 + -C\equiv C-$$

ثنائى هاليد توأم — ثنائى هاليد متجاور — هاليد فاينيل — أسيتيلين

ويحتاج الهاليد الفاينيل إلى قاعدة قوية مثل الصوداميد (أميد الصوديوم) $(NaNH_2)$

٢ — إزالة الهالوجين من المركبات رباعية الهالوجين المتجاورة :

$$CH_3-CBr_2-CBr_2-CH_3 + 2Zn \xrightarrow[heat]{EtOH} CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2ZnBr_2$$

٢،٢،٣،٣ — رباعى برومو بيوتان — ٢ — بيوتاين

وأهم عقبة فى هذا التفاعل أن مركب الهالوجين نفسه ، يحضر باضافة الهالوجين إلى الألكاينات .

٣ — الاستبدال بمجموعة الكيل فى الأسيتيلين ؛ حمضية $\equiv C-H$:

$$R-C\equiv C-H + \begin{cases} NaNH_2 \\ or \\ Na \end{cases} \longrightarrow R-C\equiv C:^-Na^+ + \begin{cases} NH_3 \\ or \\ \frac{1}{2}H_2 \end{cases}$$

$$R-C\equiv C:^- + 1^\circ R'-CH_2-X \longrightarrow R-C\equiv C-CH_2-R' + X^- \quad (S_N2 \text{ ميكانيكية})$$

مسألة ٨ — ٦ لماذا لا يستخدم هذا التفاعل الأخير مع RX ٢° أو RX ٣° .

• الأسيتيليدات قواعد قوية (قواعد قرينة لأحماض ضعيفة جدا) ، وهى تكون الكينات مع RX ٢° ، RX ٣° عن طريق إزالة E2 .

$$Na^+Br^- + CH_3C\equiv CH + CH_3CH=CH_2 \xleftarrow{(CH_3)_2CHBr} CH_3C\equiv C:^-Na^+ \xrightarrow{(CH_3)_3CBr}$$

بروبيلين

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + CH_3C\equiv CH + Na^+Br^-$$

إيسوبيوتيلين

مسألة ٨ — ٧ أذكر تخليقاً للبروباين من بروميد البروبيل أو الايسوبروبيل .

• يحضر ثنائى الهاليد المتجاور اللازم ، من البروبين ، الذى يحضر بدوره من هاليدات الكيل

$CH_3CH_2CH_2Br$ بروميد بروبيل -n أو $CH_3CHBrCH_3$ بروميد إيسوبروبيل $\xrightarrow[KOH]{alc.}$ $CH_3-CH=CH_2$ (بروبين) $\xrightarrow{Br_2}$ $CH_3CHBrCH_2Br$ (بروبيلين بروميد) $\xrightarrow[KOH]{alc.}$ $CH_3CH=CHBr$ (بروبينيل بروميد) $\xrightarrow{NaNH_2}$ $CH_3C\equiv CH$ (بروباين)

مسألة ٨ – ٨ حضر المركبات التالية من $HC\equiv CH$ ، ومن أى كاشف عضوى أو غير عضوى آخر (لا تتكرر الخطوات) : (أ) ١ – بنتاين ، (ب) ٢ – هكساين .

(أ) $$H-C\equiv C-H \xrightarrow{NaNH_2} H-C\equiv \bar{C}:\overset{+}{Na} \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2I} H-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3$$

(ب) $$\overset{+}{Na}:\bar{C}\equiv C-H \xrightarrow{CH_3I} CH_3-C\equiv C-H \xrightarrow{NaNH_2} CH_3-C\equiv \bar{C}:\overset{+}{Na} \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2I} CH_3-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3$$

مسألة ٨ – ٩ يحضر الأسيتيلين فى الصناعة ، من كربيد الكلسيوم ، $CaC_2 + H_2O \rightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$

أعد صياغة التفاعل على هيئة تفاعل حمض وقاعدة برونستد .

• أنيون الكربيد C_2^{2-} هو القاعدة التى تتكون عندما يفقد $HC\equiv CH$ بروتونين .

$$:C\equiv C:^{-2} + 2HOH \longrightarrow H-C\equiv C-H + 2OH^-$$ (يترسب Ca^{2+} على هيئة $Ca(OH)_2$)

(قاعدة، حمض، حمض، قاعدة)

٨ — ٢ الخواص الكيميائية للاسيتيلينات

تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثلاثية :

• الكترونات π النيوكليوفيلية للألكاينات ، تضيف الكتروفيلات فى تفاعلات مشابهة لتفاعلات الإضافة إلى الالكينات . وتستطيع الألكاينات إضافة جزيئين من الكاشف ، ولكنها أقل نشاطاً (بخلاف إضافة الهيدروجين) من الألكينات .

١ – الهيدروجين :

(أ) $$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

(ب) سس – ٢ – بنتين (cis: CH_3 و C_2H_5 فى نفس الجهة) $\xleftarrow[\text{cis (syn) addition}]{H_2/Pd(Pb)\ \text{Lindlar's catalyst}}$ $CH_3-C\equiv C-C_2H_5$ (٢ – بنتاين) $\xrightarrow[\text{trans (anti) addition}]{Na,\ liq.\ NH_3}$ ترانس – ٢ – بنتين

اختزال نوعى الفراغ

HX (HCl, HBr, HI)

(إضافة مركونيكوف) $$CH_3-C\equiv C-H \xrightarrow{HBr} CH_3-CBr=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CBr_2-CH_3$$

(ضد مركو نيكوف) $$CH_3-C\equiv C-H + HBr \xrightarrow{peroxide} CH_3-CH=CHBr$$

٣ – الهالوجين $(Br_2 ، Cl_2)$

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{X_2} R-CX=CX-H \xrightarrow{X_2} R-CX_2-CX_2-H$$

٤ ـ الماء (الهيدرة إلى مركبات الكربونيل) :

$$CH_3-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} \left[CH_3-\underset{}{\overset{OH}{C}}=\underset{H}{C}-H\right] \rightleftharpoons CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{CH}}$$
(إضافة مركو نيكوف)

بروباين — كحول فاينيل (غير ثابت) — أسيتون

٥ ـ هيدريد البورون :

$$R'-C\equiv C-H + R_2BH \longrightarrow \underset{H}{\overset{R'}{>}}C=C\underset{BR_2}{\overset{H}{<}} \begin{cases} \xrightarrow[oxidation]{H_2O_2,\ NaOH} R'CH_2CHO \\ \xrightarrow[hydrolysis]{CH_3COOH} R'CH=CH_2 \end{cases}$$

ثنائي الكيل بوران — فانيل بوران

وعند استعمال ثنائي الكيل أسيتيلين ، تكون نواتج التحلل المائي والأكسدة ، سس الكينات وكيتونات على الترتيب .

$$\underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C=C\underset{H}{\overset{CH_3}{<}} \xleftarrow[0\ ^\circ C]{CH_3COOH} \left(\underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C=C\overset{CH_3}{<}\right)_3 B \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2} CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

سس ـ ٢ ـ بيوتين — فاينيل بوران — ٢ ـ بيوتانون

٦ ـ الديمرة :

$$2\,H-C\equiv C-H \xrightarrow[H_2O]{Cu(NH_3)_2^+Cl^-} H_2C=CH-C\equiv C-H$$

فاينيل اسيتيلين

٧ ـ الأكسدة إلى الأحماض الكربوكسيلية

$$3\,CH_3C\equiv CH + 8KMnO_4 + KOH \longrightarrow 3CH_3COOK + 3K_2CO_3 + 8MnO_2 + 2H_2O$$

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow CH_3CH_2COOK + CH_3COOK + 2MnO_2 + 2H_2O$$

٨ ـ التحلل الأوزوني :

$$CH_3C\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[2.\ hydrolysis]{1.\ O_3} CH_3COOH + HOOCCH_2CH_3$$

٢ ـ بنتاين — حمض أسيتيك — حمض بروبيونيك

٩ ـ النيوكليوفيلات

$$CH_3C\equiv CCH_3 + CN^-, HCN \longrightarrow CH_3CH=C(CN)CH_3$$

الحمضية وأملاح ١ ـ الكاينات (انظر مسألة ٨ ـ ٥ (ب)) .

$$CH_3C\equiv CH + Ag^+ \xrightarrow[-H^+]{NH_3} CH_3C\equiv CAg \xrightarrow{HNO_3} CH_3C\equiv CH + Ag^+$$

مسألة ٨ — ١٠ تختلف الألكاينات عن الألكينات فى أنها تضيف نيوكليوفيلات مثل CN^- . علل ذلك .

• الكربانيون الوسيط الناتج من إضافة CN^- إلى الألكاين ، به زوج من الألكترونات غير المرتبطة على ذرة كربون مهجنة sp^2 وهذا الأنيون أكثر ثباتاً ، وهو يتكون بسهولة أكثر من الكربانيون المهجن sp^3 الذى يتكون من نيوكليوفيل والكين .

$$H—C\equiv C—H \xrightarrow{:CN^-} H—\overset{-}{C}=C(H):CN \xrightarrow{HCN} H_2C=C(H)—CN$$

(sp^2) أكريلونتريل

$$H_2C=CH_2 + :C\equiv N^- \not\rightarrow H_2\overset{-}{C}—CH_2C\equiv N \quad (sp^3)$$

مسألة ٨ — ١١ أذكر تخليقاً لترانس — ٢،٣ — ثنائى برومو — ٢ — هكسين من C_2H_2 ، ثم وضح أفضل الظروف لحصول على أعلى حصيلة من الناتج .

• يمكن تحضير ترانس — ثنائى برومو الكينات بالإضافة المضادة لجزئ واحد من البروم إلى الكين . وتقلل ذرات البروم الفاينيلية ، من الفاعلية النيوكليوفيلية للرابطة الثنائية ، وتكون إضافة جزئ ثان من البروم ، أكثر بطئاً . ولكى نمنع تكون رباعى البروميد ، يضاف البروم ببطء إلى زيادة من الألكاين . والطريقة الخاصة بتحضير ٢ — هكساين من الأسيتيلين موضحة فى مسألة ٨ — ٨ (ب) .

مسألة ٨ — ١٢ تعطى إزالة هاليد الهيدروجين من ٣ — برومو هكساين ، خليطاً من سس — ٢ — هكسين ، وترانس — ٢ — هكسين . كيف يمكن تحويل هذا الخليط إلى كل من (أ) سس — ٢ هكسين (ب) ترانس — ٢ — هكسين ، فى صورتهما النقية ؟

• يمكن تحضير الأيسومرات الهندسية للألكينات النقية بالاختزال ذو النوعية الفراغية للألكينات .

(أ) يعطى اختزال ٢ — هكسين بواسطة حافز لندلار 'Lindlar catalyst' ، ٩٨ ٪ سس — ٢ — هكسين .

$$\underset{\text{سس وترانس — ٢ — هكسين}}{CH_3CH=CHCH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{Br_2} CH_3CH(Br)—CH(Br)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{NaNH_2}$$

$$\underset{\text{٢ — هكساين}}{CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{H_2/Pd(Pb)} \underset{\text{سس — ٢ — هكسين}}{(CH_3)(H)C=C(H)(CH_2CH_2CH_3)}$$

(ب) يعطى الاختزال بواسطة الصوديوم فى النشادر السائلة ترانس — ٢ — هكسين

$$CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[NH_3]{Na} \underset{\text{ترانس — ٢ — هكسين}}{(CH_3)(H)C=C(H)(CH_2CH_2CH_3)}$$

مسألة ٨ — ١٣ هل تتفاعل المركبات التالية ؟ أذكر النواتج ثم علل تكوينها .

(أ) $CH_3—C\equiv C—H + aq.\ Na^+OH^- \longrightarrow$

(ب) $CH_3CH_2C\equiv C—MgI + CH_3OH \longrightarrow$

(جـ) $CH_3C\equiv C^-Na^+ + NH_4^+ \longrightarrow$

• (أ) لا . ستكون النواتج عبارة عن الحمض القوى H_2O ، والقاعدة القوية $CH_3C\equiv C:^-$

(ب) نعم . النواتج هى الحمض الأضعف $CH_3CH_2C\equiv CH$ ، والقاعدة الأضعف $MgI(OCH_3)$

(جـ) نعم . النواتج هى الحمض الأضعف بروباين ، والقاعدة الأضعف NH_3

٨ — ٣ الالكادايينات

مسألة ٨ — ١٤ أذكر أسماء المركبات التالية بطريقة IUPAC ، ثم صنفها طبقاً لنوعها : متراكة أو مزدوجة ، أو منعزلة :

(أ) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CHCH_3$

(ب) $H_2C{=}CHCH_2C(CH_2CH_3){=}CHCH_2CH_3$

(جـ) $H_2C{=}C{=}CH_2$

(د) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CHCH{=}CH_2$

(أ) ١,٣ بنتاداين . وهو داين مزدوج نظراً لاحتوائه على روابط ثنائية وأحادية متبادلة، أى $—C=C—C=C—$.

(ب) ٤ — أثيل — ١,٤ — هبتاداين . داين منعزل ، نظراً لأن الروابط الثنائية تكون مفصولة عن بعضها البعض بذرة كربون على الأقل من نوع sp^3 المهجنة أى $—C=C—(CH_2)_n—C=C—$. (جـ) ١,٢ — بروباداين (ألين) . داين متراكم ، لأن هناك رابطتين ثنائيتين على نفس ذرة الكربون ، أى $—C=C=C—$. (د) ١,٣,٥ — هكساترايين . داين مزدوج لوجود روابط ثنائية وأحادية متبادلة .

مسألة ٨ — ١٥ أذكر خطوات التحول $HC\equiv CCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH{=}CHCH_3$

$$HC\equiv CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt(Pb)} H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{(allylic substitution)}]{Cl_2,\ 500\,^{\circ}C}$$

$$H_2C{=}CHCHClCH_2CH_3 \xrightarrow{alc.\ KOH} H_2C{=}CHCH{=}CHCH_3$$

مسألة ٨ — ١٦ قارن بين ثبات الأنواع الثلاثة من الداينات عن طريق حرارة المدرجة (ΔH_h $kJmol^{-1}$) لكل منها . (المقارنة ΔH_h لمركب ١ — بنتين هى — ١٢٦) .

مزدوج	$H_2C=C(H)—CH=CH—CH_3$ ١,٣ — بنتاداين	— ٢٢٦
منعزل	$H_2C=CH—CH_2—CH=CH_2$ ١,٤ — بنتاداين	— ٢٥٢
متراكم	$H_2C=C=CH—CH_2CH_3$ ١,٢ — بنتاداين	— ٢٩٧

• بفرض عدم تأثير إحدى الروابط الثنائية فى الأخرى ، فان القيمة المحسوبة ΔH_h تصبح ٢ (— ١٢٦) = — ٢٥٢ $kJmol^{-1}$ كلما زادت سالبية قيمة ΔH_h المشاهدة ، بمقارنتها مع — ٢٥٢ $kJmol^{-1}$ ، كان الداين أقل ثباتاً ، وكلما قلت سالبية القيمة المشاهدة ، زاد ثبات الداين . والداينات المزدوجة هى الأكثر ثباتاً على حين أن الداينات المتراكة هى أقلها ثباتاً .

مسألة ٨ – ١٧ ما هو الناتج المتوقع فى التفاعل

$$alc.\ KOH + CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-CH_2-CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

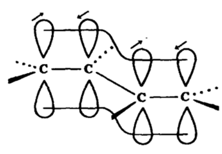
• الداين المزدوج الأكثر ثباتاً

$$(CH_3)_2\overset{H}{C}-\overset{H}{C}{=}\overset{H}{C}-CH{=}CH_2$$

هو الذى يتكون ، بالرغم من أنه أقل استبدالا من الداين المنعزل $(CH_3)_2C = CHCH_2CH = CH_2$ ، الذى لا يكون بين نواتج التفاعل .

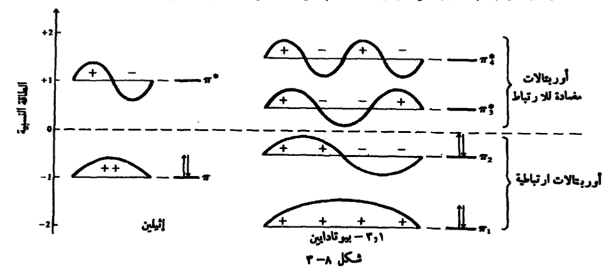
مسألة ٨ – ١٨ علل السبب فى ثبات الداينات المزدوجة على ضوء (أ) ارتباط π الممتد ، (ب) نظرية الأوربتال الجزيئى ، (جـ) نظرية الرنين .

• (أ) الأوربتالات الأربعة p للداينات المزدوجة تكون متجاورة ومتوازية ، (شكل ٨ – ٢) ، وهى تتداخل لتكون نظام π الممتد الذى يتضمن ذرات الكربون الأربعة ويؤدى هذا إلى مزيد من الثبات وإلى طاقة أقل .



شكل ٨ – ٢

(ب) تتفاعل أربعة أوربتالات ذرية p مع بعضها جانبياً لتعطى أربعة أوربتالات جزيئية π ، ويمكن معرفة طبيعتها باستخدام علامات + ، – لكل أوربتال مفرد كما فى شكل ٨ – ٣ ، وللبساطة يرسم الفص العلوى فقط . وتجرى مقارنة الطاقات النسبية مع الأثيلين ، ويبين التوزيع الموضح على هيئة موجات ثابتة ، نقط الفراغ (العقد) . ويكون مجموع طاقة $\pi_1 + \pi_2$ بالنسبة للمركب ١،٣ – بيوتادايين أقل من ضعف π لجزيئين من الأثيلين (أو داين منعزل) .



شكل ٨ – ٣

(جـ) الداين المزدوج عبارة عن هجين الكتروني

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \leftrightarrow -\overset{-}{C}-C=C-\overset{+}{C}- \leftrightarrow -\overset{+}{C}-C=C-\overset{-}{C}- \leftrightarrow -\dot{C}-C=C-\dot{C}-$$

(i)

ويحتوى التركيب (i) على إحدى عشر رابطة ، وهو يساهم مساهمة فعالة ، أكثر من التراكيب الثلاثة الأخرى التى يوجد بها عشر روابط فقط . ونظراً لأن الأشكال المساهمة غير متكافئة ، فان طاقة الرنين تكون صغيرة .

مسألة ٨ — ١٩ ١,٣ — بيوتادايين ، وهوداين مزدوج نمطى ، يدخل فى إضافات ١,٢ — ، ١,٤ — كما يتضح من تفاعله مع بروميد الهيدروجين HBr

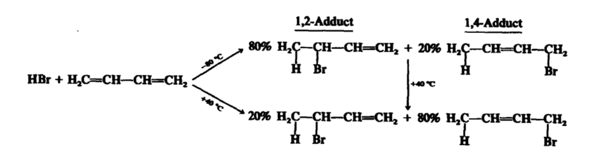
$$\underset{\text{H}\qquad\quad\ \ \text{Br}}{H_2C-CH=CHCH_2} \xleftarrow[\text{addition}]{1,4} \boxed{H_2C=CHCH=CH_2 + HBr} \xrightarrow[\text{addition}]{1,2} \underset{\text{H}\ \ \text{Br}}{H_2C-CH-CH=CH}$$

فسر إضافة ١,٤ — على ضوء ميكانيكية الإضافة الألكتروفيلية .

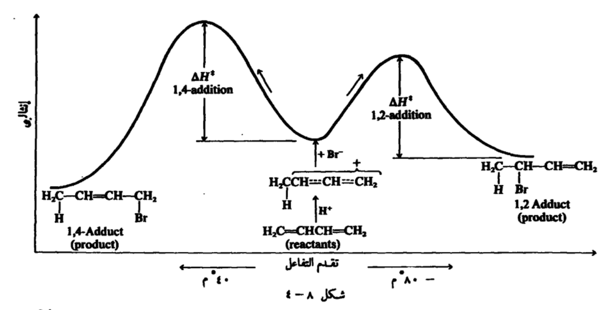
• يضيف الألكتروفيل (H^+) ليعطى أيون كربونيوم أليل به شحنة موجبة غير محددة المكان ومنتشرة على C^2 ، C^4 (أشكال الرنين II ، III) . ويضيف هذا الكاتيون النيوكليوفيل عند ذرة الكربون C^2 ليعطى ناتج الإضافة — ١,٢ ، أو عند C^4 ليعطى ناتج الإضافة — ١,٤

$$\underset{(I)}{H_2C=CH-CH=CH_2} \xrightarrow{H:\ddot{B}r} \left[\begin{array}{c} H_2\overset{1}{C}(H)-\overset{2}{\overset{+}{C}}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 \ \ (II) \\ \updownarrow \\ H_2\overset{1}{C}(H)-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{\overset{+}{C}}H_2 \ \ (III) \end{array}\right] \xrightarrow{+:Br^-} \left[\begin{array}{c} H_2C(H)-CH(Br)-CH=CH_2 \\ \text{1,2-Adduct} \\ H_2C(H)-CH=CH-CH_2(Br) \\ \text{1,4-Adduct} \end{array}\right]$$

مسألة ٨ — ٢٠ استخدم منحنى الإنثالبى — التفاعل ، لتفسير المشاهدات التالية . إبدأ من أيون الكربونيوم الأليل ، وهو الوسيط الشائع .



• تنشأ النواتج المختلفة نتيجة لتغيرات الإنثالبى فى الخطوة الثانية ، وهى تفاعل Br^- ، وأيون الأليل R^+ . أنظر شكل ٨ — ٤ .



شكل ٨ – ٤

ويعتبر ناتج الإضافة – ١,٢ هو المفضل عند – ٨٠° م لأن طاقة تكوينه $\Delta H^{\ddagger}$ هي الأقل ، ويقال عنه إنه الناتج المحكوم بالكيناتيكية *kinetic - controlled* أو الناتج المحكوم بالمعدل *'rate - controlled'* ويعتبر تكوين ناتج الإضافة إنعكاسياً ، ويتكون عند ٤٠° م الناتج الأكثر ثباتاً ، وهو ناتج الإضافة – ١,٤ . ويسمى ناتج الإضافة – ١,٤ بالناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية *'thermodynamic - cotnrolled'* أو الناتج المحكوم بالاتزان *'equilibrium - controlled'*، وهو أكثر ثباتاً لوجود عدد أكبر من مجموعات R على الرابطة الثنائية C = C .

مسألة ٨ – ٢١ (أ) أي من ذرات الكربون في الأيون R^+ التالي ، تحمل جزءا من الشحنة الموجبة ؟

$$-\overset{|}{\underset{7}{C}}=\overset{|}{\underset{6}{C}}-\overset{|}{\underset{5}{C}}=\overset{|}{\underset{4}{C}}-\overset{|}{\underset{3}{C}}=\overset{|}{\underset{2}{C}}-\overset{+}{\underset{1}{C}}-$$

(ب) مع أي من هذه الذرات ، يمكن أن يتفاعل A^- ليعطي الناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية ؟

• (أ) ذرات الكربون C^3 ، C^5 ، C^7 ، وهي مواقع متبادلة .

$$\underset{7}{C}=\underset{6}{C}-\underset{5}{C}=\underset{4}{C}-\overset{+}{\underset{3}{C}}-\underset{2}{C}=\underset{1}{C} \longleftrightarrow \underset{7}{C}=\underset{6}{C}-\overset{+}{\underset{5}{C}}-\underset{4}{C}=\underset{3}{C}-\underset{2}{C}=\underset{1}{C} \longleftrightarrow \overset{+}{\underset{7}{C}}-\underset{6}{C}=\underset{5}{C}-\underset{4}{C}=\underset{3}{C}-\underset{2}{C}=\underset{1}{C}$$

(ب) يضيف A^- إلى ذرتي الكربون C^1 أو C^7 المتكافئتين ليعطي الترايين المزدوج (المتبادل)

$$-C=C-C=C-C=C-C-A \quad \text{(أكثر ثباتاً)}$$

وتعطي الإضافة عند C^3 (أو C^5) ، ترايين يحتوي على رابطتين ثنائيتين متبادلتين فقط

$$-C=C-CA-C=C-C=C- \quad \text{(أقل ثباتاً)}$$

مسألة ٨ – ٢٢ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج الرئيسية والثانوية في تفاعل نزع الماء المعجل بالحمض من المركب $H_2C = CHCH_2CH(OH)CH_3$

• يمكن أن يحدث نزع الماء بإزالة الهيدروجين من أي من الذرتين C^3 أو C^5 .

$$H_2\underset{\underset{H}{|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-CH=CH_2 \longrightarrow H_2\underset{\underset{H}{|}}{C}-CH=CH-CH=CH_2 + H_2C=CH-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-CH=CH_2$$

٤ — هيدروكسى — ١ — بنتين ‏ ‏ ١و٣ — بنتادايين (رئيسى) دايين مزدوج ‏ ‏ ١و٤ — بنتادايين (ثانوى) دايين منعزل

مسألة ٨ — ٢٣ أكتب تركيب الوسيط R^+ والمواد الناتجة من تفاعل $H_2C{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$ مع كل من (أ) HBr ، (ب) Cl_2

• (أ) يضيف H^+ إلى ذرة الكربون الأولى ليعطى أيون أليل أكثر ثباتاً R^+ ٣° بدلا من أن يضيف إلى الذرة الثانية C^2 أو الثالثة C^3 ليعطى R^+ ١° غير أليل ($H_2\overset{+}{C}-CH(CH_3)CH{=}CH_2$ و $\overset{+}{C}H_2-H_2C{=}C(CH_3)CH_2$) على الترتيب) أو إلى الذرة الرابعة C^4 ليعطى R^+ ٢° أليل ($H_2C{=}C(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3$)

$$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{\underset{}{C}}(CH_3)-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 + \overset{\delta+\delta-}{HBr} \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH=CH_2 \longleftrightarrow CH_3-C(CH_3)=CH-\overset{+}{C}H_2$$

$$\downarrow Br^-$$

$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{C}(CH_3)-CH=CH_2 + CH_3-C(CH_3)=CH-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

٣ — مثيل — ٣ — برومو — ١ — بيوتين ‏ ‏ ١ — برومو — ٣ — مثيل — ٢ — بيوتين

(ب) يضيف Cl^+ كذلك إلى C^1 ليعطى هجين أليل R^+ .

$$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-\underbrace{C(CH_3)\text{---}CH\text{---}CH_2}_{+} + Cl^- \longrightarrow$$

$$H_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}(CH_3)-CH=CH_2 + H_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-C(CH_3)=CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$$

٣ — مثيل — ٣،٤ — ثنائى كلورو — ١ — بيوتين ‏ ‏ ٢ — مثيل — ١،٤ — ثنائى كلورو — ٢ — بيوتين

مسألة ٨ — ٢٤ إذا أخذنا فى الاعتبار التفاعل بين جزئ واحد من البروم وجزئ واحد من ١،٣،٥ — هكساترايين ، (أ) استنتج صيغ النواتج المحتملة . (ب) أى من هذه النواتج يمكن الحصول عليه تحت الظروف المحكومة بالديناميكا الحرارية ؟

• (أ) يضيف Br^+ أولا إلى C^1 ليعطى R^+ ٢° من النوع الأليل ، به شحنة موجبة على كل من ذرات الكربون C^2 ، C^4 ، C^6 ، ثم يضيف Br^- بعد ذلك ليكون ثلاثة من نواتج ثنائى البرومو .

$$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H=\overset{6}{C}H_2 \xrightarrow{Br_2}$$

$$\left[\begin{array}{c} H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-\overset{+}{C}H-CH=CH-CH=CH_2 \\ \updownarrow \\ H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-CH=CH-\overset{+}{C}H-CH=CH_2 \\ \updownarrow \\ H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-CH=CH-CH=CH-\overset{+}{C}H_2 \end{array}\right] \xrightarrow{Br^-} \left\{\begin{array}{ll} H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH=CH_2 & (I) \\ H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH=CH-CH=CH_2 & (II) \\ H_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} & (III) \end{array}\right.$$

وهناك ناتج رابع محتمل IV ينتج من الإضافة عند C^3 ، C^4 وهو $H_2C = CHCHBrCHBrCH = CH_2$

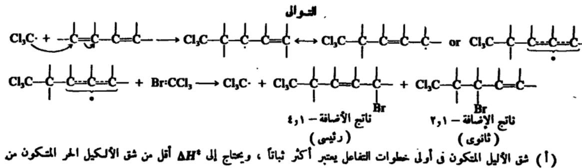
(ب) تساعد الظروف المحكومة بالديناميكا الحرارية ، على تكوين الناتج الأكثر ثباتاً . وكل من مركبات II ، III عبارة عن دايينات مزدوجة بالتبادل ، وهى بذلك تعتبر أكثر ثباتاً من الدايينات المنعزلة I ، IV . ويعتبر المركب III أكثر ثباتاً من II ، لأن روابطه الثنائية تتصل بمستبدلات أكثر .

مسألة ٨ — ٢٥ أكتب خطوات الإبتداء والتوالى فى الإضافة المعجلة بالشق الحر للمركب $BrCCl_3$ إلى ١،٣ — بيوتاداين ، ثم بين كيف يمكن أن يفسر تركيب الوسيط كلا من (أ) الفعالية الكبيرة للدايينات المزدوجة بالنسبة للألكينات ، (ب) النسق الذى تتخذه الإضافة .

الإبتداء

$$F\cdot + Br{:}CCl_3 \longrightarrow F{:}Br + \cdot CCl_3$$

التوالى



(أ) شق الأليل المتكون فى أولى خطوات التفاعل يعتبر أكثر ثباتاً ، ويحتاج إلى $\Delta H^{\ddagger}$ أقل من شق الألكيل الحر المتكون من الألكينات . وترتيب ثبات الشق الحر هو أليل > ٣° > ٢° > ١° .

(ب) التناسق هنا يشبه التناسق فى الإضافة الأيونية ، بسبب الثبات النسبى الناتجين .

٨ — ٤ بلمرة الدايينات

الحفز الألكتروفيلى :

$$E^+ + H_2\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 \longrightarrow E\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{+}{\overset{4}{C}}H_2 \xrightarrow{H_2\overset{5}{C}{=}\overset{6}{C}H\overset{7}{C}H{=}\overset{8}{C}H_2}$$

$$E\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H{=}\overset{7}{C}H\overset{+}{\overset{8}{C}}H_2 \xrightarrow{n(CH_2{=}CHCH{=}CH_2)} [-CH_2CH{=}CHCH_2-]_{n+2}$$

وحدة البوليمر .

البلمرة النيوكليوفيلية أو الأنيونية :

$$Nu{:}^- + H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow Nu{:}CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}\overset{-}{C}H_2 \xrightarrow{H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2}$$

$$Nu{:}CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{:}CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}\overset{-}{C}H_2 \xrightarrow{n(CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2)} \left[-CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2-\right]_{n+2}$$

أنيون دايمرى — وحدة البوليمر

والتفاعل ذو نوعية فراغية ، فهو يعطى بوليمر تكون هيئته سس بالكامل .

وتدخل الدايينات فى هجوم نيوكليوفيل بسهولة أكثر من الألكينات البسيطة ، وذلك لانها تكون كربانيون أليل أكثر ثباتاً .

$$A-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}\text{---}\overset{|}{C}\text{---}\overset{|}{C}-$$

وهذا الأنيون الأليل ، يكون ثابتاً مثل كاتيون الأليل نتيجة لانتشار الشحنة عن طريق ارتباط π الممتد .

البلمرة الشقية :

$$Z\cdot + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \longrightarrow Z{:}\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \xrightarrow[\text{Monomer}]{-C=C-C=C-} Z{:}\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$$

مونومر — شق حر مونوميرى — شق حر دايميرى

يتم تحسين وتطوير بوليمرات الداين عن طريق البلمرة المشتركة مع بعض المركبات غير المشبعة الأخرى مثل الأكريلونتريل $H_2C=CH-C\equiv N$

$$H_2C=CH-CH=CH_2 + \underset{\underset{\text{أكريلونتريل}}{C\equiv N}}{H_2C=CH} + H_2C=CH-CH=CH_2 + H_2C=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\left[-H_2C-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{C\equiv N}{CH}-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-\right]_n$$

وحدة مطاط بونا — ن

٨ — ٥ موجز كيمياء الالكاينات

التحضير

١ — صناعياً

$2CH_4 - 3H_2 \longrightarrow HC\equiv CH$

$CH_4 + O_2 \longrightarrow HC\equiv CH$

٢ — معملياً

(أ) تكوين الرابطة الثلاثية

إزالة هاليد الهيدروجين

$RCHXCH_2X$ or $RCH_2CHX_2 + KNH_2 \longrightarrow R-C\equiv CH$

إزالة الهالوجين

$RCX_2CHX_2 + Zn \longrightarrow R-C\equiv CH$

(ب) ألكلة الاسيتيلين

$HC\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow HC\equiv CNa \xrightarrow{RX} R-C\equiv CH$

$HC\equiv CH + RMgX \longrightarrow HC\equiv CMgX \xrightarrow{RX} R-C\equiv CH$

الخواص

١ — تفاعلات الإضافة

$HC\equiv CH + Cu(NH_3)_2Cl \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv CH$

$R-C\equiv CH$:

$+ H_2/Pt(Pb) \longrightarrow RCH=CH_2$ (*syn*)

$+ Na, NH_3 \longrightarrow RCH=CH_2$ (*anti*)

$+ HX \longrightarrow RCX=CH_2 \xrightarrow{+HX} RCX_2CH_3$

$+ HOH(Hg^{++}, H^+) \longrightarrow R-CO-CH_3$

$+ X_2 \longrightarrow RCX=CHX \xrightarrow{+X_2} RCX_2-CHX_2$

$+ R'_2BH \longrightarrow RCH=CHBR'_2 \xrightarrow{+HOAc} RCH=CH_2$

$RCH=CHBR'_2 \xrightarrow{+H_2O_2} RCH_2CH=O$

$+ O_3, H_2O(Zn) \longrightarrow RCOOH + CO_2$

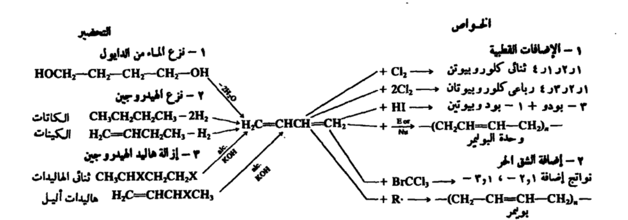
٢ — استبدال الهيدروجين الحمضى

$+ NaNH_2 \longrightarrow RC\equiv CNa$

$+ Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow RC\equiv CAg$

$+ RMgX \longrightarrow RC\equiv CMgX + RH$

٨ ــ ٦ موجز كيمياء الدايينات :



مسائل اضافية

مسألة ٨ – ٢٦ ضع على هيئة جدول الخواص التالية للدايينات المزدوجة والمنعزلة ذات الصيغة الجزيئية C_6H_{10} ، (أ) الصيغة التركيبية واسم IUPAC (ب) الأيسومرات الهندسية المحتملة ، (جـ) نواتج التحلل الأوزونى .

• توضع الرابطة C = C المصاحبة للأيسومرات الهندسية داخل مستطيل فى جدول ٨ – ١

جدول ٨ – ١

(أ) الصيغة والإسم	(ب) الأيسومرات الهندسية	(جـ) نواتج التحلل الأوزونى
(١) $H_2C{=}CH{-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_2{-}CH_3$ ١,٣ – هكسادايين	٢	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_2CH_3$
(٢) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_3$ ١,٤ – هكسادايين	٢	$H_2C{=}O$, $O{=}CHCH_2CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
(٣) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ ١,٥ – هكسادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}CHCH_2CH_2CH{=}O$, $O{=}CH_2$
(٤) $H_2C{=}C(CH_3){-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_3$ ٢ – مثيل – ١,٣ – بنتادايين	٢	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
(٥) $H_2C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ ٢ – مثيل – ١,٤ – بنتادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH_2CH{=}O$, $O{=}CH_2$
(٦) $H_2C{=}CH{-}\boxed{C(CH_3){=}CH}{-}CH_3$ ٣ – مثيل – ١,٣ – بنتادايين	٢	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}C(CH_3){=}O$, $O{=}CHCH_3$
(٧) $H_2C{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$ ٤ – مثيل – ١,٣ – بنتادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH_3$
(٨) $CH_3{-}\boxed{CH{=}CH}{-}\boxed{CH{=}CH}\ CH_3$ ٢,٤ – هكسادايين	٣ سس ، سس ، سس ، ترانس ترانس ، ترانس	$CH_3CH{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
(٩) $H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ ٢,٣ – ثنائى مثيل – ١,٣بيوتادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}O$, $O{=}CH_2$
(١٠) $H_2C{=}C(CH_2CH_3){-}CH{=}CH_2$ ٢ – إثيل – ١,٣ – بيوتادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_2CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CH_2$
(١١) $H_2C{=}CH{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$ ٣ – مثيل – ١,٤ – بنتادايين	لا يوجد	$H_2C{=}O$, $O{=}C{-}CH(CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CH_2$

مسألة ٨ – ٢٧ أذكر الكواشف والتفاعلات اللازمة لتحضير المركبات التالية من المواد الأولية المبينة . (أ) أسيتيلين إلى يوديد الأثيليدين (١,١ – ثنائي يودو إيثان) . (ب) بروباين إلى بروميد إيسوبروبيل . (ج) ٢ – بيوتاين إلى ٣,٢ – ثنائي برومو بروبان الراسيمي (د) ٢ – برومو بيوتان إلى ترانس – ٢ – بيوتين . (هـ) ع – بروميد بروبيل إلى ٢ – هكساين . (و) ١ – بنتين إلى ٢ – بنتاين .

• (أ) $H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{HI} H_2C{=}CHI \xrightarrow{HI} CH_3CHI_2$

(ب) $CH_3C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3$

أضف الهيدروجين أولا ، ويمكن إيقاف التفاعل بعد إضافة مول واحد .

(ج) $CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{H_2/Pt(Pb)} cis\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2} (\pm)\text{-}CH_3CHBrCHBrCH_3$ (إضافة ترانس)

• (د) $CH_3CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{alc.\ KOH} cis+trans\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2}$

$$\underset{\text{ميزو وراسيمي}}{CH_3CHBrCHBrCH_3} \xrightarrow{KNH_2} CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{Na,\ NH_3} trans\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3$$

(هـ) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCH_2Br \xrightarrow{KNH_2}$

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{Na} CH_3C{\equiv}C\!:^-Na^+ \xrightarrow{n\text{-}C_3H_7Br} CH_3C{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_3$$

(و) $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{alc.\ KOH}$

$$\underset{\text{(ناتج سايتزف)}}{CH_3CH{=}CHCH_2CH_3} \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{KNH_2}$$

$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$ (وليس الألين الأقل ثباتاً $CH_3CH{=}CH{=}CHCH_3$)

مسألة ٨ – ٢٨ أكتب صيغة تركيبية للمركبات العضوية من (A) إلى (N) :

(أ) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} (A) \xrightarrow{HNO_3} (B)$

(ب) $CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3MgBr} (C,\ \text{a gas}) + (D) \xrightarrow{CH_3I} (E)$

(ج) $CH_3CH_2C{\equiv}CH + Na^+NH_2^- \longrightarrow (F) \xrightarrow{C_2H_5I} (G) \xrightarrow{H_3O^+,\ Hg^{++}} (H)$

(د) $CH_3C{\equiv}CH + BH_3 \longrightarrow (I) \xrightarrow{CH_3COOH} (J) \xrightarrow[KMnO_4]{dil.\ aq.} (K)$

(هـ) $ClCH_2{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}HCHClCH_3 + alc.\ KOH \longrightarrow (L) \xrightarrow[peroxide]{BrCCl_3} (M) + (N)$

(أ) $AgC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ (A)　　$HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ (B)

(ب) CH_4 (C) + $CH_3C{\equiv}CMgBr$ (D)　　$CH_3C{\equiv}CCH_3$ (E)

(ج) $CH_3CH_2C{\equiv}C\!:^-Na^+$ (F)　　$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$ (G) $\longrightarrow CH_3CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_2CH_3$ (H)

• تحضر كل من سس وترانس – الكينات بالاختزال ذو النوعية الفراغية للألكاينات المقابلة .

(د) $CH_3CHOHCH_2OH$ (K) $CH_3CH{=}CH_2$ (J) $(CH_3CH{=}CH)_3B$ (I)

(هـ) $Cl_3CCH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-Br$ (N) $Cl_3CCH_2-CBr(CH_3)-CH{=}CH_2$ (M) $H_2C{=}C(CH_3)-CH{=}CH_2$ (L)

ناتج الإضافة – ١,٤ ناتج الإضافة – ١,٢

مسألة ٨ – ٢٩ اذكر النواتج المحتملة مع أسماء IUPAC لتفاعلات الإضافة التالية (أ) ١,٣ – بيوتادايين و ١,٤ – بنتادايين ، كل على حدة مع جزئ ثم مع جزيئين من HBr ، (ب) ٢ – مثيل – ١,٣ – بيوتادايين و ١,٣ – بنتادايين مع جزئ واحد من HI .

• (أ) $H_2C{=}CH-CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow$

(1,4-Adduct)
$CH_3-CH{=}CH-CH_2Br \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CHBrCH_2Br + CH_3-CHBr-CH_2-CH_2Br$
1-Bromo-2-butene → 1,2-Dibromobutane + 1,3-Dibromobutane

+

(1,2-Adduct)
$CH_3-CHBr-CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr-CHBr-CH_3$
3-Bromo-1-butene → 2,3-Dibromobutane

$H_2C{=}CH-CH_2-CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CHBrCH_2-CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_2CHBrCH_3$

٤ – برومو – ١ – بنتين ← ٢,٤ – ثنائي برومو بنتان

• $H_2C{=}C(CH_3)-CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow$

(ب) $CH_3-C(CH_3){=}CH-CH_2I + CH_3-CI(CH_3)CH{=}CH_2 + ICH_2-C(CH_3){=}CHCH_3 + H_2C{=}C(CH_3)-CHICH_3$

١ – يودو – ٣ – مثيل – ٢ – بيوتين ، ٣ – يودو – ٣ – مثيل – ١ – بيوتين ، ١ – يودو – ٢ – مثيل – ٢ – بيوتين ، ٣ – يودو – ٢ – مثيل – ١ – بيوتين

الأكثر ثباتاً $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH{=}CH_2$ (3°) الأقل ثباتاً $H_2C{=}C(CH_3)-\overset{+}{C}HCH_3$ (2°)

$H_2C{=}CH-CH{=}CH-CH_3 + HI \longrightarrow$

$CH_3CHI-CH{=}CH-CH_3 + H_2C{=}CHCHICH_2CH_3 + H_2CICH{=}CHCH_2CH_3$

٤ – يودو – ٢ – بنتين ، ٣ – يودو – ١ – بنتين ، ١ – يودو – ٢ – بنتين

(ناتج إضافة – ١,٢ ، ١,٤) (ناتج إضافة – ١,٢) (ناتج إضافة – ١,٤)

مسألة ٨ – ٣٠ إعط أرقاماً من ١ للأقل إلى ٥ للأكثر لبيان الفعالية النسبية لإضافة HBr إلى المركبات التالية :

(أ) $H_2C{=}CH-CH_2CH_3$ (ب) $CH_3-CH{=}CH-CH_3$ (جـ) $H_2C{=}CH-CH{=}CH_2$

(د) $CH_3-CH{=}CH-CH{=}CH_2$ (هـ) $H_2C{=}C(CH_3)-C(CH_3){=}CH_2$

• تكون الدايينات المزدوجة أيونات الأليل R^+ الأكثر ثباتاً ، وهى لهذا السبب تكون أكثر نشاطاً من الألكينات . وتساعد مجموعات الألكيل التى ترتبط بذرات الكربون غير المشبعة على زيادة هذه الفعالية . (أ) ١ ، (ب) ٢ ، (جـ) ٣ ، (د) ٤ ، (هـ) ٥

مسألة ٨ – ٣١ اذكر تركيب النواتج وميكانيكية تكوينها عند تفاعل بروبين مع (أ) HOBr ، (ب) $Br_2 + NaOH$.

(أ)

$$H—O—Br + H^+ \rightleftharpoons H—\overset{+}{O}(H)—Br$$

$$CH_3—C{\equiv}C—H + Br—\overset{+}{O}(H)—H \longrightarrow CH_3—\overset{+}{C}{=}CH(Br) + OH_2 \xrightarrow{-H^+}$$

$$\left[CH_3—C(OH){=}CH(Br)\right] \xrightarrow{\text{tautomerize}} CH_3—C(=O)—CH_2Br$$

بروموأسيتون

(ب) يتفاعل البروباين مع القواعد القوية ليكون كربانيون نيوكليوفيل يحل محل $:\ddot{Br}:^-$ في جزئ البروم بمهاجمة $\overset{\delta+}{Br}$ مكوناً ١ — برومو بروباين .

$$CH_3—C{\equiv}C{:}H + {:}\ddot{O}{:}H^- \longrightarrow H_2O + CH_3—C{\equiv}C{:}^- \xrightarrow{:Br:Br:} CH_3—C{\equiv}C{:}\ddot{Br}{:} + {:}\ddot{Br}{:}^-$$

١ — برومو بروباين

مسألة ٨ — ٣٢ عند تعريض $^{14}CH_3CH{=}CH_2$ لبرومة الشق الحر الأليلية ، هل تتوقع أن يكون ناتج التفاعل بأكمله من النوع المرقم $H_2C = CH^{14}CH_2Br$ ؟ فسر ذلك .

• لا . يتكون الناتج من عدد متساو من جزيئات $H_2C = CH^{14}CH_2Br$ ، $^{14}CH_2 = CH—CH_2Br$. ويؤدى انتزاع الهيدروجين إلى تكوين هجين الكتروني من تركيبين مساهمين بهما موقعين للشق الحر عند ذرات الكربون ^{12}C ، ^{14}C ، ويتساوى نشاطهما وقدرتهما على مهاجمة البروم Br_2 .

$$Br\cdot + {}^{14}CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow HBr + \left\{\begin{matrix} {}^{14}\dot{C}H_2CH{=}CH_2 \\ \updownarrow \\ {}^{14}CH_2{=}CH\dot{C}H_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{Br_2} \left\{\begin{matrix} Br^{14}CH_2CH{=}CH_2 \\ + \\ {}^{14}CH_2{=}CHCH_2Br \end{matrix}\right\} + Br\cdot$$

مسألة ٨ — ٣٣ (أ) أكتب تركيباً تخطيطياً لوحدة البوليمر الناتج من تفاعل «الرأس — ذيل» لمركب ٢ — مثيل — ١و٣ — بيوتادايين . (ب) علل السبب في هذا النسق في عملية البلمرة . (جـ) وضح كيف يمكن استنتاج التركيب من الناتج الآتي :

$$CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2—CH_2—CH{=}O$$

الذي يتكون عند التحلل الأوزوني للبوليمر .

• (أ) تعطى الإضافة — ١و٤ ، بترتيب رأس — ذيل المنتظم ، بوليمر يحتوى على الوحدة المتكررة التالية :

$$—CH_2—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH—CH_2—$$

(ب) ينتج هذا النسق نتيجة التكون السريع للشق الحر الوسيط الأكثر ثباتاً .

$$R\cdot + CH_2{=}\underset{}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R{\cdot}CH_2\overset{CH_3}{C}{-}CH{=}\dot{C}H_2\ (3°) \longleftrightarrow RCH_2\overset{CH_3}{C}{=}CH\dot{C}H_2\ (1°)$$

$$[RCH_2\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}\underset{head}{CH_2}]^{\cdot} + \underset{tail}{CH_2}{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow [\underbrace{RCH_2\overset{CH_3}{C}{=}CHCH_2}_{mer}\overset{formed\ bond}{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}\dot{C}H_2]^{\cdot}$$

ويعتبر الموقع الأليل ١° أكثر نشاطاً من الموقع الأليل ٣°. ويعطى الهجوم عند الطرف الآخر CH_2 = الشق الحر الأقل ثباتاً.

$$CH_2{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2 + \cdot R \longrightarrow CH_2{=}\overset{CH_3}{C}{-}\dot{C}HCH_2R\ (2°) \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CHCH_2R\ (1°)$$

(جـ) أكتب ناتج التحلل الأوزونى بحيث تتجه ذرات الأكسجين نحو بعضها البعض، ثم استبعد ذرات الأكسجين وصل ذرات الكربون برابطة ثنائية.

$$\underbrace{{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2CH_2}_{piece\ of\ mer}{-}\underbrace{CH{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2}_{mer}{-}\underbrace{CH_2{-}CH{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2}_{mer}{-}\underbrace{CH_2{-}CH{=}}_{piece\ of\ next\ mer} \xrightarrow[2.\ Zn,\ H_2O]{1.\ O_3}$$

$$O{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2CH_2CH{=}O + O{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2CH_2CH{=}O + O{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH_2CH_2CH{=}O$$

مسألة ٨ – ٣٤ (أ) احسب حرارة هدرجة الأسيتيلين إلى الأثيلين ΔH_h، إذا كانت ΔH_h لتكوين الإيثان هى – ١٣٧ $kJ\ mol^{-1}$ من الأثيلين، – ٣١٤ $kJ\ mol^{-1}$ من الأسيتيلين. (ب) استخدم هذه الأرقام لمقارنة سهولة هدرجة الأسيتيلين إلى الأثيلين، بمثيلتها لهدرجة الأثيلين إلى الإيثان.

• (أ) أكتب التفاعل على صورة جمع جبرى لتفاعلين آخرين، تلغى مفرداتهما بعضها البعض، لتعطى المواد المتفاعلة والنواتج والإنثالبى المطلوب. وهذان التفاعلان هما هدرجة الاسيتيلين إلى الإيثان، ونزع الهيدروجين من الأيثان إلى الأثيلين (عكس هدرجة $H_2C = CH_2$).

$$HC \equiv CH + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3 \quad ٣١٤ - kJ\ mol^{-1} \quad (\text{معادلة } ١)$$
$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow H_2C = CH_2 + H_2 \quad ١٣٧ + kJ\ mol^{-1} \quad (\text{معادلة } ٢)$$
$$\overline{HC \equiv CH + H_2 \rightarrow H_2C = CH_2 \quad ١٧٧ - kJ\ mol^{-1}}$$

وتمثل المعادلة ٢ (نزع الهيدروجين) عكس الهدرجة (ΔH_h = – ١٣٧ $kJ\ mol^{-1}$) ولهذا فإن ΔH_h للمعادلة ٢ ذات قيمة موجبة.

(ب) يعتبر الأسيتيلين أقل ثباتاً من الأثيلين من الناحية الديناميكية الحرارية، وهذا الفرق فى الثبات أكبر مما بين الأثيلين والإيثان الأكثر ثباتاً، وذلك لأن ΔH_h لتفاعل أسيتيلين ← أثيلين تساوى – ١٧٧ $kJ\ mol^{-1}$ بينما ΔH_h لتفاعل أثيلين ← إيثان تساوى – ١٣٧ $kJ\ mol^{-1}$، ولهذا فإنه يسهل هدرجة الأسيتيلين ويمكن إيقاف العملية عند مرحلة الأثيلين وبصفة عامة، يمكن إيقاف هدرجة الألكاينات عند مرحلة الألكينات.

مسألة ٨ – ٣٥ استنتج الصيغة التركيبية لمركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} يضيف ٢ مول من الهيدروجين ليعطى ١ – مثيل بنتان،

ويكون مركب كربونيل فى وجود حمض الكبريتيك المخفف وكبريتات الزئبقيك $HgSO_4$ ولا يتفاعل مع محلول نترات الفضة النشادرى $[Ag(NH_3)_2]^+NO_3^-$.

• هناك درجتان لعدم التشبع ، وذلك لأن المركب C_6H_{10} تقل فيه ذرات الهيدروجين بمقدار أربع ذرات عن الألكان . وإضافة ٢ مول من الهيدروجين تستبعد وجود مركب حلقى ، وهو قد يكون إما داين وإما الكاين ويستدل على وجود الأخير بهدرته إلى مركب كربونيل . ويجب أن يكون الهيكل الكربونى كما يلى .

```
      C
      |
C—C—C—C—C
```

وذلك كما هو واضح من ناتج الاختزال (٢ — مثيل بنتان) . والمركبان المحتملان للألكاين ، اللذان يتوفر فيهما هذا الهيكل هما

$$(CH_3)_2CHCH_2C{\equiv}CH \quad \text{and} \quad (CH_3)_2CH{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

ويستدل من التفاعل السالب للألكاين — ١ مع Ag^+ على صلاحية التركيب الثانى ٤ — مثيل — ٢ — بنتاين .

مسألة ٨ — ٣٦ أكتب جدولا يوضح التفاعلات الكيميائية المناسبة ، ثم ضع علامات تبين صلاحية هذه التفاعلات للاستخدام فى التمييز بين ع — بنتان ، ١ — بنتين ، ١ — بنتاين .

• انظر جدول ٨ — ٢ . تبين الاختبارات الموجبة والسالبة بالعلامات + ، — .

جدول ٨ — ٢

المركب / الاختبار	إزالة لون البروم (أحمر) فى CCl_4	راسب أبيض مع $Ag(NH_3)_2^+$
ع — بنتان	—	—
١ — بنتين	+	—
١ — بنتاين	+	+

مسألة ٨ — ٣٧ ما هو تركيب الهيدروكربون الذى له الصيغة الجزيئية C_8H_{12} إذا كان مول واحد منه يضيف ٢ مول هيدروجين ، كما أنه يدخل فى تفاعل التحلل الأوزونى الإختزالى ليعطى ٢ مول من المركب $O = CHCH_2CH_2CH = O$ ؟

• يقل هذا المركب C_8H_{12} بمقدار ست ذرات من الهيدروجين عن الألكان C_8H_{18} ، وبهذا يكون به ثلاث درجات من عدم التشبع ، منها اثنتان على هيئة روابط متعددة كما يتضح من إضافة ٢ مول من الهيدروجين ، وواحدة ترجع إلى وجود تركيب حلقى . والمركب الحلقى إما أن يكون له رابطة ثلاثية واحدة ، وإما أن يكون به رابطتان ثنائيتان . وبما أن التحلل الأوزونى يعطى مركب ثنائى الكربونيل الذى يتكون من أربع ذرات من الكربون فإن الهيدروكربون (أ) لا يمكن أن يكون الكاين حلقياً ، لأن هذا يعطى حمضاً ثنائى الكربوكسيل ، (ب) يجب أن تكون الرابطتان الأولفينيتان جزءاً من الحلقة . (جـ) يجب أن يكون سيكلواوكتادايين متناسقاً به مجموعتا CH_2 تفصلان بين مجموعتى $C=C$. والمركب هو ١,٥ — سيكلواوكتادايين .

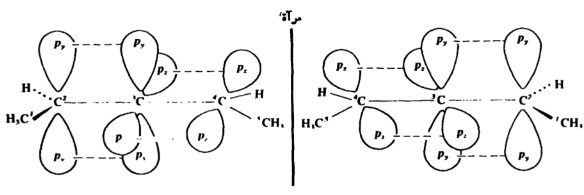
$$\text{Cyclooctane} \xleftarrow{2H_2} \text{1,5-Cyclooctadiene} \xrightarrow[2.\ H_2O,\ Zn]{1.\ O_3} 2\ O{=}CHCH_2CH_2CH{=}O$$

Cyclooctane   1,5-Cyclooctadiene

مسألة ٨ – ٣٨ ليس للألين ٢,٣ – بنتادايين $(\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}H\overset{5}{C}H_3)$ ذرة كربون كيرالية ، ولكنه ينحل إلى أنانتيومرات . ارسم صورة للأوربتالات لتفسير الكيرالية (انظر مسألة ٥ – ١٨ (د)) .

• ذرة الكربون C^3 هجين sp ، وهى تكون رابطتى سيجما بتداخل sp - sp^2 مع أوربتالات ذرات الكربون C^2 ، C^4 . ويكون الأوربتالان المتبقيان للذرة C^3 رابطة π واحدة مع C^2 ورابطة π أخرى مع C^4، وتكون هذه الروابط متعامدة بعضها على بعض . وتقع كل من ذرة الهيدروجين H ، ومجموعة الميثيل CH_3 المتصلتين بذرة الكربون C^2 فى مستوى واحد متعامد على المستوى الذى تقع فيه كل من ذرة الهيدروجين H ومجموعة الميثيل CH_3 المتصلتين بالذرة C^4) .

ونظراً لعدم وجود دوران حر حول رابطتى π ، فإن ذرتى الهيدروجين ، ومجموعتى الميثيل ، تكون بينهما علاقة فراغية ثابتة . وعندما تختلف المستبدلات الواقعة على C^2 وكذلك على C^4 ، يفقد الجزئ تناسقه ، ويصبح كيرالا .



شكل ٨ – ٥

مسألة ٨ – ٣٩ عند تسخين المركب $(A)C_4H_9Br$ مع KOH فى الكحول يتكون الكين $(B)C_4H_8$ ، الذى يتفاعل مع البروم ليعطى المركب $(C)\ C_4H_8Br_2$. ويتحول (C) بواسطة KNH_2 إلى غاز $(D)C_4H_6$ الذى يكون راسباً عند إمراره فى محلول CuCl النشادرى . اذكر تركيب المركبات من (A) إلى (D).

• يدل تكون راسب مع محلول CuCl النشادرى على أن (D) هو ١ – الكاين ، ولا يمكن إلا أن يكون ١ – بيوتاين ، والتفاعلات والمركبات هى كما يلى :

$$\underset{(D)}{H{-}C{\equiv}CCH_2CH_3} \xleftarrow{KNH_2} \underset{(C)}{BrCH_2CHBrCH_2CH_3} \xleftarrow{Br_2} \underset{(B)}{H_2C{=}CHCH_2CH_3} \xleftarrow[KOH]{alc.} \underset{(A)}{BrCH_2CH_2CH_2CH_3}$$

ولا يمكن أن يكون (A) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ لأنه كان لابد وأن يعطى $CH_3CH = CHCH_3$ ، وأخيراً $CH_3C \equiv CCH_3$.

مسألة ٨ – ٤٠ المركب (A) $H_2C = CHCH_2C \equiv CH$ يضيف HBr ليعطى $H_3CCHBr\,CH_2C \equiv CH$. ويضيف (B) $HC \equiv CCH = CH_2$ كذلك HBr معطياً $H_2C = CBrCH = CH_2$. فسر ذلك .

• الرابطة الثنائية المنعزلة أكثر نشاطاً من الرابطة الثلاثية المنعزلة وذلك فى تفاعلات الإضافة الألكتروفيلية ، ويفسر ذلك سلوك المركب (A) . وإذا أضيف HBr إلى الرابطة الثنائية فى (B) فسيتكون بيوتاين ، ولكن الطريقة التى أضيف بها إلى (B) كما هو مذكور أعلاه تعطى دايين مزدوجا أكثر ثباتاً .

مسألة ٨ — ٤١ فى مركب البيوتادايين ، يمكن أن نأخذ فى الاعتبار ثلاثة أزواج مفردة من أوربتالات p المتداخلة ، وهى $C^1—C^2$ ، $C^2—C^3$ ، $C^3—C^4$. على ضوء هذه الازدواجات ، وضح كيف يمكن تفسير تحديد الطاقات النسبية للأوربتالات الجزيئية الأربعة فى ١و٣ — بيوتادايين انظر مسألة ٨ — ١٨ (ب) .

• π_1 : ثلاثة أوضاع للارتباط : ++ ، ++ ، ++ ؛ أقلها طاقة

π_2 : ٢ ارتباط ، ١ مضاد للارتباط : ++ ، +— ، ++ ؛ التالى لأقلها طاقة .

π_3 : ١ ارتباط ، ٢ مضاد للارتباط : +— ، —— ، —+ ؛ التالى لأعلاها طاقة .

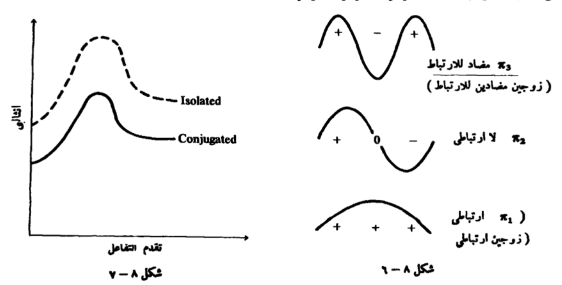
π_4 : ٣ مضاد للارتباط : +— ، —+ ، +— ؛ أعلاها طاقة .

مسألة ٨ — ٤٢ (أ) يتميز نظام الأليل (أيون الكربونيوم أو الشق الحر أو الكربانيون) بوجود ثلاثة أوربتالات p متداخلة ، ولذلك تكون له ثلاثة أوربتالات π جزيئية . على ضوء العلامات المعطاة لأوربتالات p المتداخلة ، بين الطاقات النسبية للأوربتالات الجزيئية ، ووضح ما إذا كانت مسببة للارتباط أو مضادة للارتباط أو لا ارتباطية . والاوربتال الجزيئى اللا ارتباطى عبارة عن أوربتال تكون طاقته مساوية لطاقة أوربتالات p الذرية المفردة غير المتفاعلة . ويمكن تمييز هذا الأوربتال إذا كان عدد الأزواج المسببة للارتباط يساوى عدد الأزواج المضادة للارتباط (انظر مسألة ٨ — ٤١) أو إذا لم يكن هناك تداخل . (ب) أدخل الألكترونات لكل من $C_3H_5^+$ ، $C_3H_5\cdot$ ، $C_3H_5^-$

• (أ) انظر شكل ٨ — ٦ . الصفر يدل على أوربتال ذرى عند نقطة العقدة 'node' ولهذا فهو لا يتداخل مع أوربتال p على كلا الجانبين .

• (ب) R^- π_1 ⇅ π_2 ⇅ $R\cdot$ π_1 ⇅ π_2 ↑ R^+ π_1 ⇅

لاتؤثر الالكترونات التى تشغل أوربتال π_2 كثيراً على ثبات الأصناف ، ولهذا تكون الأصناف الثلاثة كلها أكثر ثباتاً من نظم الألكيل المقابلة $CH_3H_7^-$ ، C_3H_7 ، $C_3H_7^+$. وتزيد الألكترونات الزائدة من قوى التنافر بين الألكترونات إلى حد ما ، وعلى هذا يكون ترتيب الثبات هو $C_3H_5^+ > C_3H_5\cdot > C_3H_5^-$



شكل ٨ — ٧

شكل ٨ — ٦

مسألة ٨ — ٤٣ هل الحقيقة المعروفة أن الدايينات المزدوجة أكثر ثباتاً وأكثر نشاطاً من الدايينات المنعزلة ، لا صحة لها ؟

• لا . تعتمد الفعالية على قيم $\Delta H^{\ddagger}$ النسبية . وعلى الرغم من أن إنثالبى الحالة الأساسية للداين المزدوج أقل من مثيله الداين المنعزل ، فان إنثالبى الحالة الانتقالية للنظام المزدوج أقل بكثير جداً (انظر شكل ٨ — ٧) .

$\Delta H^{\ddagger}$ المزدوج < $\Delta H^{\ddagger}$ المنعزل والمعدل (المزدوج) > المعدل (المنعزل) .

مسألة ٨ — ٤٤ فسر السبب فى أن ١,٣ — بيوتاداين والأكسجين ، لا يتفاعلان إلا بعد التشعيع بالضوء فوق البنفسجى ليعطيا ناتج الإضافة — ١,٤ .

O—O (حلقة سداسية)

جزىء الأكسجين O_2 فى حالته الأساسية ثنائى الشق .

$$:\ddot{O}—\ddot{O}: \quad \uparrow \; \uparrow$$

ومن الممكن أن تتكون رابطة واحدة ، ولكن الوسيط المتكون سيحتوى على الكترونين لهما نفس الحركة المغزلية ، وبذلك لا يمكن تكون رابطة ثانية .

$$\underset{\uparrow}{O}—\underset{\uparrow}{O} + H_2C \overset{\uparrow\downarrow}{—} CH—CH \overset{\uparrow\downarrow}{—} CH_2 \longrightarrow \underset{\uparrow}{O}—O—CH_2—CH{=}CH—\underset{\uparrow}{C}H_2$$

وعند التشعيع ، يستثار الأكسجين إلى الحالة المفردة التى تزدوج فيها الحركة المغزلية

$$:\ddot{O}—\ddot{O}: \quad \uparrow\downarrow$$

ويتفاعل الأكسجين المفرد 'Singlet' بميكانيكية مباشرة ليعطى الناتج .

مسألة ٨ — ٤٥ (أ) أوجد العلاقة بين أطوال الروابط وطاقاتها المشاهدة لكل من C — H ، C — C ، والمبينة فى جدول ٨—٣ ، وذلك على ضوء الأوربيتالات المهجنة المستخدمة بين ذرات الكربون المعنية . (ب) تنبأ بالأطوال النسبية للروابط C—C فى كل من $HC\equiv C—C\equiv CH$ ، CH_3CH_3 ، $CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$.

المركب		الرابطة	طول الرابطة /pm	متوسط طاقة الرابطة $kJmol^{-1}$
(١)	$CH_3—CH_3$	—C—H	١١٠	٤١٥
(٢)	$CH_2=CH_2$	=C—H	١٠٨	٤٢٣
(٣)	$HC\equiv CH$	≡C—H	١٠٦	٤٦٠
(٤)	$CH_3—CH_3$	C—C—	١٥٤	٣٥٦
(٥)	$CH_3—CH=CH_2$	C—C =	١٥١	٣٧٧
(٦)	$CH_3—C\equiv C—H$	C—C ≡	١٤٦	٤٢٣

• تزداد طاقة الرابطة كلما قل طولها ، وكلما قل طول الرابطة ، أدى ذلك إلى تداخل أكبر للأوربيتالات وإلى زيادة قوة الرابطة .

(أ) طبيعة تهجين ذرة الكربون هي (١) $C_{sp^3}—H_s$ ، (٢) $C_{sp^2}—H_s$ ، (٣) $C_{sp^3}—H_s$ ، (٤) $C_{sp^3}—C_{sp^3}$ ، (٥) $C_{sp^3}—C_{sp^2}$ ، (٦) $C_{sp^3}—C_{sp}$. وعند انتقالنا من (١) إلى (٣) ، يقل طول الرابطة $C—H$ كلما زادت صفة s في الأوربتال المهجن المستخدم بواسطة ذرة الكربون . ويحدث نفس الشيء بالنسبة للرابطة $C—C$ عند إنتقالنا من (٤) إلى (٦) . وتقل أطوال الروابط بذلك مع ذرة الكربون ، كلما زادت صفة S في الأوربتال المهجن المستخدم بواسطة ذرة الكربون

(ب) صفة التهجين في ذرات الكربون في الرابطة $C—C$ هي : بالنسبة للمركب $CH_3—CH_3$ ، $C_{sp^3}—C_{sp^3}$ ، $H_2C=CH—CH=CH_2$ ، $C_{sp^2}—C_{sp^2}$ ، $HC\equiv C—C\equiv C—H$ ، $C_{sp}—C_{sp}$

ويقل طول الرابطة كلما زادت صفة s ، وبالتالي تقل الأطوال النسبية للرابطة $C—C$ بالترتيب التالي :

$$CH_3CH_3 > CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 > HC\equiv C—C\equiv CH$$

والأطوال المشاهدة للروابط هي على الترتيب ١٥٤ pm ، ١٤٩ pm ، ١٣٨ pm .

مسألة ٨ — ٤٦ هل هناك عدم توافق بين الحقائق التي تفيد بأن رابطة $C—H$ في الأسيتيلين لها أكبر طاقة بالنسبة لكل روابط $C—H$ وأنها كذلك ، أكثرها حمضية ؟

• لا . طاقة الرابطة مقياس الكسر المتجانس $\equiv C{:}H \rightarrow\ \equiv C\cdot + \cdot H$ ، وتعزى الحمضية إلى الكسر غير المتجانس $\equiv C{:}H + \text{Base} \rightarrow\ \equiv C{:}^- + H^+(\text{Base})$.

الفصل التاسع

المركبات الحلقية الاليفاتية

Alicyclic Compounds

٩ — ١ التسمية والتركيب

تسمى المركبات الحلقية الأليفاتية ومشتقاتها ، بضم المقطع سيكلو (حلق) إلى اسم الألكان الذى يحتوى على نفس عدد ذرات الكربون الموجودة فى الحلقة .

وتوضح المركبات الحلقية الأليفاتية عادة بصيغ هيكلية (مسألة ٤ — ٢٧) ويمكن أن يرمز إلى الحلقة وكأنها أحد المشتقات الموجودة على السلسلة كما فى مسألة ٩ — ٢ (ب) .

١،٣،٥،٧ — سيكلو — أوكتاتترا ين   إثيل سيكلوهبتان   ١،٤ — ثنائى مثيل — سيكلو هكسان   سيكلوبنتين

أما بالنسبة للمركبات ثنائية الحلقة ، فيضاف « باى سيكلو » مع زوج من الاقواس تتضمن أرقاماً مفصولة بنقطتين ، ويتبعها إسم يوضح العدد الكلى للذرات فى الحلقات . وتبين الأرقام الموضوعة داخل الأقواس عدد الذرات الموجودة فى كل معبر ، وتكتب بترتيب يدل على تناقص حجم الحلقات .

وتؤدى عدم قدرة الذرات المكونة للحلقات على الدوران التام حول روابطها ، إلى ظهور أيسومرية سس — ترانس (الهندسية) فى المركبات الحلقية الأليفاتية ، كما يتضح فى حالة ١،٢ — ثنائى مثيل سيكلوبروبان . وتوجد مجموعتا المثيل فى أيسومر السس على نفس الجانب من الحلقة بينما توجدان على جانبين متضادين فى أيسومر الترانس .

Me Me / H H or Me....Me / H H or ...   H Me / Me H or H....Me / Me H or ...

سس — ١،٢ — ثنائى مثيل سيكلوبروبان   ترانس — ١،٢ — ثنائى مثيل سيكلوبروبان

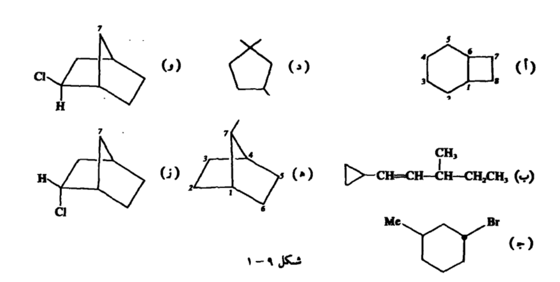
وتدل النقطة السوداء فى الصيغ الهيكلية على أن ذرة الهيدروجين تبرز نحو المشاهد . وتعتبر الإسقاطات المستوية للمركبات الحلقية الأليفاتية متعددة الاستبدال ، أفضل الوسائل للتعرف على الأيسومرات الهندسية والضوئية .

ويعتبر السيكلوبروبان ، وإلى حد أقل السيكلوبيوتان ، من الحلقات المتوترة ، وذلك لأن زاوية الرابطة رباعية الأوجه المعتادة ١٠٩٫٥° ، تنكمش إلى ٦٠° فى المثلث متساوى الأضلاع وإلى ٩٠° فى التركيب مربع الشكل (انظر مسألة ٩ — ١٣) .

مسألة ٩ — ١ ارسم الصيغ التركيبية الهيكلية لكل من (أ) برومو سيكلوهبتان ، (ب) ١ — إثيل — سيكلو بنتين ، (ج) ترانس — ١ — كلورو — ٢ — برومو سيكلوبيوتان ، (د) باى سيكلو (٣ . ١ . صفر) هكسان .

• (أ) Br (ب) (جـ) Cl Br (د) (يجب أن يكون سس)

مسألة ٩ – ٢ اذكر أسماء المركبات المبينة فى شكل ٩ – ١ .



شكل ٩ – ١

• (أ) باى سيكلو (٤ ، ٢ ، صفر) أوكتان . (ب) ١ – سيكلوبروبيل – ٣ – مثيل – ١ – بنتين . (جـ) ترانس – ٣ – برومو – ١ – مثيل سيكلوهكسان . (د) ١،١،٣ – ثلاثى مثيل سيكلوبنتان . (هـ) ٧ – مثيل باى سيكلو (٢،٢،١) هبتان (٧ – مثيل نوربورنان) . (و) إكسو – ٢ – كلورو نوربورنان (Cl فى وضع سس بالنسبة إلى معبر C^7 وهو أقصر معبر) . (ز) إندو – ٢ – كلورو نوربورنان (Cl فى وضع ترانس بالنسبة إلى معبر C^7 وهو أقصر معبر) .

مسألة ٩ – ٣ استخدم الصيغ الهيكلية ذات النقطة السوداء لبيان الأيسومرات الهندسية ، إن وجدت ، لكل من (أ) ١،١،٢ – ثلاثى مثيل سيكلوبروبان ، (ب) ١،٣ – ثنائى مثيل سيكلوبيوتان (جـ) ١،٢،٣ – ثلاثى – مثيل سيكلوهكسان ، (د) ١،٢،٤ – ثلاثى مثيل سيكلوبنتان ، (هـ) – ١ – مثيل – ٢ – بروبينيل سيكلوبنتان .

• (أ) لا يوجد :

(ب)

ترانس سس

(جـ) لتعيين السس والترانس ، ابتدىء من C^1 ، ثم دور حول الحلقة مع زيادة الأعداد .

ترانس – ترانس　　سس – ترانس　　سس – سس

(د)

ترانس – ترانس　　سس – ترانس　　سس – سس

(هـ)

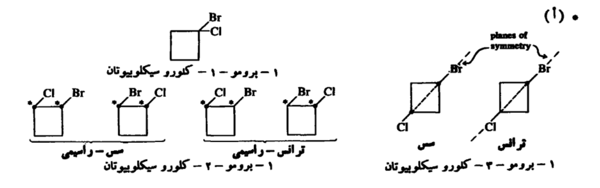
ترانس – سس　　ترانس – ترانس　　سس – سس　　سس – ترانس

وهناك أيسومرية هندسية على الحلقة مثلما توجد على الرابطة الثنائية .

مسألة ٩ – ٤ أذكر الأسماء والصيغ التركيبية والعلامات الكيميائية الفراغية لكل من أيسومرات (أ) برومو كلورو سيكلوبيوتان .

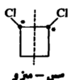
(ب) ثنائى كلورو سيكلوبيوتان ، (جـ) برومو كلورو سيكلوبنتان (د) ثنائى يودو سيكلوبنتان ، (هـ) ثنائى مثيل سيكلو هكسان .
عين ذرات الكربون غير المتناسقة .

• (أ)



وذرات الكربون فى الأيسومر – ٣،١ ، ليست كيرالية ، لأن الدوران حول الحلقة فى اتجاه عقارب الساعة من أى من ذرات الكربون ، يعطى نفس تتابع الذرات ، مثلما يحدث عندما ندور فى عكس اتجاه عقارب الساعة .

(ب) تشبه الحالة فى (أ) ، فيما عدا أن سس – ٢،١ – ثنائى كلورو سيكلوبيوتان له مستوى تناسق والخط المتقطع المبين أسفله ، وهو ميزو .



(ج)

ترانس – راسيمي　　سس – راسيمي　　١ – برومو – ١ – كلورو – سيكلوبنتان

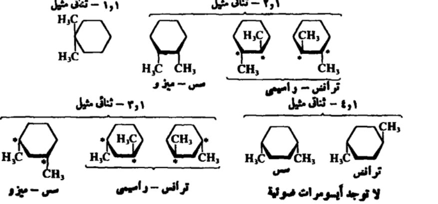
١ – برومو – ٢ – كلورو سيكلوبنتان

ترانس – راسيمي　　سس – راسيمي

١ – برومو – ٣ – كلورو سيكلوبنتان

(د) يشبه مركب ثنائي اليودو ، مركب البرومو كلورو ، فيما عدا أن كلا من مشتق سس – ١,٢ ، سس – ١,٣ – ثنائي يودو عبارة عن ميزو .

(هـ) يشتق بالمثل ، تسعة أيسومرات من السيكلو هكسان ثنائي الاستبدال



٩ – ٢ طرق التحضير

من مشتقات البنزين (السيكلو هكسانات) :

$$3H_2 + \text{طولوين} \xrightarrow[\text{25 atm } (25 \times 10^5 \text{ N m}^{-2})]{\text{Ni, 200 °C}} \text{مثيل سيكلو هكسان}$$

طولوين من قطران الفحم

$$3H_2 + \text{فينول} \xrightarrow[\text{15 atm } (15 \times 10^5 \text{ N m}^{-2})]{\text{Ni, 200 °C}} \text{سيكلو هكسانول} \xrightarrow[H_2SO_4\text{, heat}]{-H_2O} \text{سيكلو هكسين} \xrightarrow{H_2/Ni} \text{سيكلو هكسان}$$

من المركبات ذات السلسلة المفتوحة :

١ ـ من المركبات ثنائية الهالوجين (تفاعل فروند Freund Reaction) .

$$RCH(Cl)-CH_2-CH_2Cl + Zn \longrightarrow \text{R-cyclopropane} + ZnCl_2$$

(أفضل ما يكون السيكلوبروبانات)

٢ ـ تفاعلات الإضافة الحلقية للألكينات :

(أ) (٢ + ٢) . تعطى ديمرة الألكينات المعجلة بالضوء فوق البنفسجى ، سيكلو بيوتانات حلقية فى خطوة واحدة .

$$\text{1,3-butadiene} + \text{1,3-butadiene} \xrightarrow{h\nu} \text{1,2-divinylcyclobutane}$$

١,٣ ـ بيوتادايين ١,٢ ـ ثنائى فاينيل سيكلوبيوتان
(واحد من عدة نواتج) .

وتحدث الديمرة الحرارية فى خطوتين ، خاصة مع الفلوروالكينات ، من خلال وسيط ثنائى الشق .

$$2\ F_2C{=}CCl_2 \xrightarrow{heat} Cl_2\dot{C}-CF_2-CF_2-\dot{C}Cl_2 \longrightarrow \text{cyclo}(F_2C-CF_2-CCl_2-CCl_2)$$

وسيط ثنائى الشق أكثر ثباتاً

(ب) (٢ + ٤) (تفاعل ديلز ـ ألدر) . يتكون السيكلو هكسين من داين مزدوج ومن ألكين . والألكينات النشيطة ، وهى تسمى دايينوفيلات ، بها مجموعات جاذبة للألكترونات على ذرات الكربون غير المشبعة .

$$\underset{\text{١,٣ ـ بيوتادايين + إثيلين}}{H_2C{=}CH-CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{heat} \underset{\text{سيكلو هكسين}}{\text{cyclo}(H_2C-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH_2)}$$

$$\underset{\text{١,٣ ـ بيوتا داين + بروبينال (أكرالدهيد) دايينوفيل}}{H_2\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H{=}\overset{6}{C}H_2 + \overset{2}{C}H_2{=}\overset{1}{C}H-CH{=}O} \xrightarrow{heat} \text{cyclo}(\overset{1}{C}H(CH{=}O)-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H{=}\overset{5}{C}H-\overset{6}{C}H_2)$$

١,٢,٣,٦ ـ رباعى هيدروبنز الدهيد

٣ ـ التفاعلات الكهروحلقية :

تعتبر هذه التفاعلات تحليق داخل جزيئى البولينات

$$\underset{\text{١,٣ ـ بنتادايين (داين)}}{\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H_3} \xrightleftharpoons{\text{heat or light}} \underset{\text{٣ ـ مثيل سيكلوبيوتين}}{\text{3-methylcyclobutene}}$$

$$\text{1,3,5-hexatriene} \xrightleftharpoons{\text{heat or light}} \text{1,3-cyclohexadiene}$$

١،٣،٥ — هكسا ترايين (ترايين) ١،٣ — سيكلو هكسادايين

٤ — البلمرة الرباعية للأسيتيلين :

$$4\ H-C\equiv C-H \xrightarrow[50\,^\circ C]{Ni(CN)_2} \text{cyclooctatetraene}$$

سيكلو أوكتا تترايين (مدخل إلى سيكلو اوكتان)

٥ — إضافة الكربين إلى الألكينات :

$$H\!:\!\ddot{C}(H)\!: + H_3CCH{=}CH_2 \longrightarrow \text{methylcyclopropane} + \text{نواتج تداخل}$$

كربين (انظر ص ١١٢) بروبيلين مثيل سيكلو بروبان (أنظر ص ٦٧)

ويمكن نقل مجموعة المثيلين مباشرة من خليط الكاشف ، سبيكة $CH_2I_2 + Zn{-}Cu$ إلى الألكين دون أن تتولد كوسيط .

$$CH_2I_2 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Zn\text{-}Cu} \text{methylcyclopropane} + ZnI_2$$

(عدم إدخال)

يودو مثيلين مثيل سيكلو بروبان

$$[:CCl_2] + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-cyclopropane-}Cl_2$$

ثنائى كلورو كربين (انظر مسألة ٧ — ٣٢ (جـ)) ١،١ — ثنائى كلورو — ٢ — مثيل — سيكلو بروبان

مسألة ٩ — ٥ ما هى المركبات ثنائية الهالوجين التى يمكن استخدامها لتحضير ١،١،٢ — ثلاثى سيكلو بروبان عن طريق تفاعل فروند .

• تختلف كل رابطة C—C فى الحلقة

$$(CH_3)_2C{-}CH{-}CH_3 \ \text{(ring closed by } CH_2\text{)}$$

عن غيرها ، وبذلك يمكن تكوين الحلقة باستخدام ثلاثة مواد ابتدائية مختلفة .

$$CH_3-C(CH_3)(Br)-CH_2-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow{Zn} H_3C-C(CH_3)(CH_2)-CH-CH_3$$

٢ مثيل — ٢,٤ —ثنائى برومو بنتان

$$CH_3-CH(Br)-C(CH_3)_2-CH_2-Br \xrightarrow{Zn}$$

١,٣ — ثنائى برومو — ٢,٢ — ثنائى مثيل بيوتان

$$CH_3-C(CH_3)(Br)-CH(CH_3)-CH_2-Br \xrightarrow{Zn}$$

١,٣ — ثنائى برومو — ٢,٣ — ثنائى مثيل بيوتان

مسألة ٩ — ٦ اذكر تخليقاً المركبات الحلقية الأليفاتية التالية ، من مركبات لا حلقية دون استخدام تفاعل فورتد .

(أ) ١,١ — ثنائى مثيل سيكلو بروبان (ب) $CH=CH_2$ (ج) سيكلو أوكتان

• (أ)

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + CH_2I_2 \xrightarrow{Zn-Cu}$$

(ب)

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{heat} -CH=CH_2$$

(ج) أسيتيلين $\xrightarrow[50\ °C]{Ni(CN)_2}$ سيكلو أوكتاتترا ايين $\xrightarrow{H_2/Pd}$ سيكلو أوكتان

مسألة ٩ — ٧ مبتدئا بالسيكلو بنتانول ، وضح التفاعلات والكواشف اللازمة لتحضير (أ) سيكلوبنتين . (ب) ٣ — برومو سيكلوبنتان ، (ج) ١,٣ — سيكلو بنتادايين (د) ترانس — ١,٢ — ثنائى برومو سيكلو بنتين ، (هـ) سيكلو بنتان .

سيكلو بنتانول (OH) $\xrightarrow[heat]{H_2SO_4}$ سيكلوبنتين (a) $\xrightarrow[(page\ 88)]{NBS}$ (b) (Br) $\xrightarrow{alc.\ KOH}$ (c)

(a) $\xrightarrow{Br_2}$ (d) (Br, Br)

(a) $\xrightarrow{H_2/Pt}$ (e)

مسألة ٩ — ٨ (أ) استخدم المشاهدات التالية لمناقشة إضافة الكربين ذات النوعية الفراغية . (ب) اقترح ميكانيكية لإضافة (i) الكربين المفرد ، (ii) الكربين الثلاثى ، إلى الألكينات

$$H_3C-CH=CH-CH_3 \text{ (cis)} + \overset{\uparrow\downarrow}{CH_2} \longrightarrow \text{cis-1,2-dimethylcyclopropane}$$

سس – ٢ – بيوتين (مفرد) سس

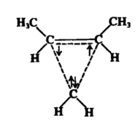
$$\text{trans-}H_3C-CH=CH-CH_3 + \overset{\uparrow\downarrow}{CH_2} \longrightarrow \text{trans-1,2-dimethylcyclopropane}$$

ترانس – ٢ – بيوتين (مفرد) ترانس

سس أو ترانس – ٢ – بيوتين + $\overset{\uparrow}{C}H_2\uparrow$ ⟵ خليط من سس وترانس – ١,٢ – ثنائى مثيل سيكلو بروبان .
(ثلاثية)

* (أ) بما أن المادة المتفاعلة سس ← ناتجسس ، والترانس ← ترانس ، فان إضافة الكربين المفرد تكون ذات نوعية فراغية ، بينما تكون إضافة الكربين الثلاثى غير نوعية .

(ب) (i) تزدوج الكترونات π فى الألكين مع زوج الألكترونات غير المرتبطة فى الكربين المفرد ، بطريقة مناسبة لتكوين رابطتى سيجما فى نفس الوقت ، والحالة الانتقالية هى



(ii) عند إضافة الكربين الثلاثى لا تكون الألكترونات متوافقة ، وتتتابع الخطوات كما يلى :

$$cis\text{- or } trans\text{-}CH_3-\underset{\downarrow}{C}H-\underset{\uparrow}{C}H-CH_3 \;(\text{with } \overset{\uparrow\uparrow}{C}H_2) \longrightarrow \left[CH_3-\underset{H_2C\uparrow}{CH}-\overset{\uparrow}{\dot{C}}H-CH_3\right] \xrightarrow{\text{electron spin inversion}} \left[CH_3-\underset{H_2C\downarrow}{CH}-\overset{\uparrow}{C}H-CH_3\right] \longrightarrow$$

وسيط ثنائى الشق حالة مفردة

سس + ترانس

١,٢ – ثنائى مثيل سيكلو بروبان .

وقبل أن يقوم الوسيط ثنائى الشق بتكوين الرابطة الثنائية ، تتغير الحركة المغزلية لأحد الألكترونات ، ويحتاج هذا إلى وقت كاف للسماح بالدوران الحر حول الرابطة المرقمة C—C ، ويؤدى إلى تكوين خليط من أيسومرات السس والترانس .

مسألة ٩ – ٩ أكمل التفاعلات التالية :

(أ) 1-methylcyclohexene + HBr ⟶

(ب) التحلل الأوزونى للمركب 1-methylcyclohexene

(جـ) cyclopropane + H_2 $\xrightarrow[Ni]{120\,^\circ C}$

(د) △ + $Br_2 \longrightarrow$ (هـ) □ + $H_2 \xrightarrow[200\,°C]{Ni}$ (و) ⬠ + $H_2 \xrightarrow[200\,°C]{Ni}$

(ز) △ + $KMnO_4 \longrightarrow$

• تسلك الألكينات الحلقية من الناحية الكيميائية مثل الألكينات

(أ) H_3C ، Br (على حلقة سداسية) (إضافة مركو نيكوف)   (ب) CH_3 ، C=O ، C=O ، H

(جـ) $CH_3CH_2CH_3$. وتحت هذه الظروف ، تفتح الحلقة الثلاثية المتوترة .

(د) $BrCH_2CH_2CH_2Br$. ومرة أخرى تفتح الحلقة الثلاثية (هـ) $CH_3CH_2CH_2CH_3$. تفتح الحلقة الرباعية المتوترة ، ولكن الأمر يحتاج إلى درجة حرارة أعلى من حالة (جـ) . (و) لا يحدث تفاعل . الحلقة الخماسية ليس بها توتر . (ز) لا يحدث تفاعل . وحتى الحلقات المتوترة تكون ثابتة تجاه الأكسدة .

مسألة ٩ — ١٠ حرارة الاحتراق لكل وحدة —CH_2— فى الألكانات وفى السيكلوبنتان وفى المركبات ذات الحلقات الأكبر هى حوالى ٦٦٠ $kJ\ mol^{-1}$ ، بينما تكون هذه القيمة ٦٩٧ ، ٦٨٦ لكل من السيكلو بروبان والسيكلوبيوتان على الترتيب . فسر هذه المعلومات .

• كلما ارتفعت حرارة الاحتراق ، زاد عدم ثبات المادة (مسألة ٦ — ١٠) . وتكون هذه القيمة أعلى ما يمكن للسيكلو بروبان نظراً لأن حلقته أكثر الحلقات توتراً . ويلى ذلك السيكلو بيوتان ، وهو أقل توتراً من السيكلو بروبان ، ولكنه أكثر توترا من السيكلو بنتان . وجميع السيكلو الكانات الأخرى لها تقريباً نفس القيمة مثل الألكانات ، لأنها تخلو نسبياً من التوتر .

مسألة ٩ — ١١ يصعب تخليق السيكلو الكانات التى تحتوى على أكثر من ست ذرات من الكربون عن طريق إقفال الحلقة فى تفاعل داخل جزيئى ، ولكنها رغماً عن ذلك تكون ثابتة . ومن ناحية أخرى ، يمكن تخليق السيكلو بروبانات بهذه الطريقة بالرغم من أنها أقل السيكلو الكانات ثباتاً . هل هذه الحقائق تعتبر متضاربة ؟ فسر ذلك .

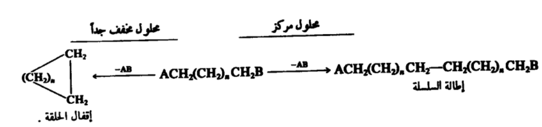
• لا . تعتمد سهولة تحضير السيكلو الكانات بإقفال الحلقة الداخل — جزيئى ، على كل من ثبات الحلقة ، واحتمال تقارب طرفى السلسلة لتكوين رابطة كربون — كربون تؤدى إلى إقفال الحلقة . ويكون هذا الاحتمال أكبر ما يمكن بالنسبة للحلقات الصغيرة ، ويقل بزيادة حجم الحلقة . ويمكن تلخيص هذا الأثر المشترك لكل من ثبات الحلقة وعامل الاحتمالية فيما يلى (تمثل الأرقام حجم الحلقات) .

احتمالية إقفال الحلقة	٩ < ٨ < ٧ < ٦ < ٥ < ٤ < ٣
الثبات الحرارى	٣ < ٤ < ٩ ، ٨ < ٥ ، ٧ < ٦
سهولة التخليق	٩ ، ٨ ، ٧ ، ٤ < ٦ ، ٣ < ٥

وتوضح الحصيلة المرتفعة للسيكلو بروبان ، أن عامل الاحتمالية يفوق عدم ثبات الحلقة . وبالنسبة للحلقات التى تحتوى على أكثر من ست ذرات من الكربون ، يتفوق عامل الاحتمالية على عامل ثبات الحلقة .

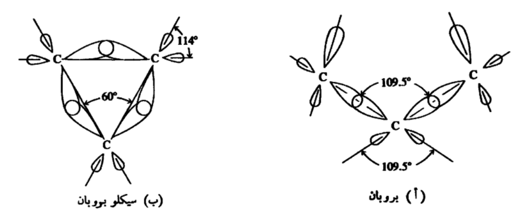
مسألة ٩ — ١٢ كيف تفسر أن تكوين الحلقات التى بها أكثر من ست ذرات من الكربون ، عن طريق التحليق الداخل جزيئى ، يتم عند تركيز بالغ الانخفاض (طريقة زيجلر Ziegler method) .

• يمكن للسلاسل أن تتفاعل كذلك بطريقة بين جزيئية لتعطى سلاسل أطول . وعلى الرغم من أن التفاعلات الداخل جزيئية تكون عادة أسرع من التفاعلات بين الجزيئية ، فإن العكس صحيح عند تفاعل السلاسل الذى يؤدى إلى تكوين حلقات بها أكثر من ست ذرات من الكربون — ويمكن جعل هذا التفاعل الجانبى والذى ينشأ عن الاصطدامات بين السلاسل المختلفة ، أقل ما يمكن باجراء التفاعل فى محاليل مخففة جداً .



مسألة ٩ — ١٣ كيف تفسر توتر الحلقة فى مركب السيكلو بروبان ، فى ضوء تداخل الأوربتالات .

• تتكون أقوى الروابط الكيميائية بأكبر تداخل بين الأوربتالات الذرية . ويتحقق أقصى تداخل بالنسبة لروابط سيجما ، عندما تواجه الأوربتالات بعضها على طول محور الرابطة كما فى شكل ٩ — ٢ (أ) . ولا يمكن أن يؤدى هذا النوع من التداخل فى حالة السيكلو بروبان ، إلى إقفال الحلقة ، لأن هجين الكربون من نوع sp^3 ، يستدعى أن تكون زوايا الروابط ١٠٩,٥° ، ولهذا يجب أن يكون التداخل خارج نطاق محور الرابطة ، ليعطى رابطة منحنية كما فى شكل ٩ — ٢ ب .



(ب) سيكلو بروبان　　　　(أ) بروبان

شكل ٩ — ٢

والتقليل من توتر الزاوية ، فإن أوربتالات ذرات الكربون المكونة للحلقة ، تتخذ مزيداً من صفات p على حين تتخذ الروابط الخارجية ، وهى فى هذه الحالة روابط C — H مزيداً من صفات s . وتساعد الزيادة من صفات p على التقليل من الزاوية المتوقعة ، فى حين تؤدى الزيادة من صفات s إلى اتساع الزاوية . وتؤيد القيمة الواقعية المشاهدة لزاوية الرابطة H—C—H ، وهى ١١٤° ، هذا الاقتراح . ومن الواضح أن هناك حيوداً عن التهجين الخالص p ، sp ، sp^3 ، sp^2 وتشبه حالة السيكلو بيوتان هذا الوضع وإن كانت أقل وضوحاً .

٩ — ٣ الأشكال الفراغية للسيكلو الكانات : CONFORMATIONS OF CYCLOALKANES

يحتفظ السيكلو هكسان بالزوايا رباعية الأوجه sp^3 ، وقيمتها ١٠٩° عن طريق انبعاجه وذلك بدلا من بقائه مستوياً (الشكل المستوى تكون زواياه الداخلية ١٢٠°) والشكلان الفراغيان المتطرفان هما « المقعد » ، وهو الأكثر ثباتاً ، « والزورق » وهو الأقل ثباتاً . ويعتبر « الزورق الملتوى » شكلا فراغياً أقل ثباتاً من المقعد بحوالى ٥,٥ k cal/mol ، ولكنه يكون أكثر ثباتاً من الزورق . ويتكون الزورق الملتوى من الزورق بتحريك الروابط الرأسية المسماة « صارى العلم » 'Flagpole' ، واحدة إلى اليمين ، والأخرى إلى اليسار . أنظر شكل ٩ — ٣ .

مسألة ٩ — ١٤ على ضوء التفاعلات التى يتم فيها الخسف ، فسر السبب فى أن (أ) شكل المقعد الفراغى أكثر ثباتاً من الشكل الفراغى ، الزورق (ب) الشكل الفراغى ، الزورق الملتوى ، أكثر ثباتاً من الشكل الفراغى ، الزورق .

• (أ) ذرات الهيدروجين التى تقع على جانب الزورق والمتصلة بذرات الكربون $C^2—C^3$ ، $C^5—C^6$ ، تخسف كل منهما الأخرى (وهذا النوع من التوتر يعرف باسم الالتواء المحورى torsional) وينشأ توتر إضافى من تزاحم ذرات هيدروجين صارى العلم المتصلة بذرات الكربون C^1 ، C^4 كما فى شكل ٩ – ٣ . (هذا مثال للتوتر الفراغى) . أما فى شكل المقعد ، فتكون جميع ذرات الهيدروجين مترنحة (غير متقابلة) كما أن روابط الكربون C—C فى شكل المقعد تكون من النوع جوش . (انظر $C^1—C^6$ ، $C^3—C^4$ فى تراكيب إسقاط نيومان) .

(ب) التواء الزورق يقلل من وجود ذرات الهيدروجين الجانبية فى أوضاع فراغية متقابلة (الخسوف) ، كما أنه يقلل من ازدحام ذرات هيدروجين صارى العلم .

مسألة ٩ – ١٥ علل ما يأتى : (أ) بالرغم من أن الزوايا الداخلية الثابتة لروابط السيكلو بنتان المستوى قيمتها °١٠٩ ، فإنه فى أى لحظة من اللحظات تخرج واحدة من ذرات الكربون الخمس عن المستوى . (ب) ذرات الكربون فى السيكلو بيوتان ليست فى مستوى واحد .

• (أ) السيكلوبنتان المستوى ، توجد به خمسة أزواج من ذرات الهيدروجين المخسوفة ، وبذلك يكون به قدر كبير من توتر الالتواء المحورى . ويقل هذا التوتر فى مقابل بعض الزيادة فى توتر الزوايا ، وذلك بخروج مجموعة CH_2 عن مستوى الحلقة (شكل ٩ – ٤) . ولا يكون هذا الانبعاج ثابتاً ، ولكنه يتبدل حول الحلقة .

(ب) توتر الالتواء المحورى الناتج عن خسوف أربعة أزواج من الهيدروجين يسبب حدوث انبعاج فى الحلقة . والسيكلو بيوتان عبارة عن خليط متزن من شكلين فراغيين متكافئين غير مستويين (شكل ٩ – ٥) .

الشكل الفراغى ، الزورق أقل ثباتاً — الشكل الفراغى ، المقعد أكثر ثباتاً

شكل ٩ – ٣

شكل ٩ – ٤

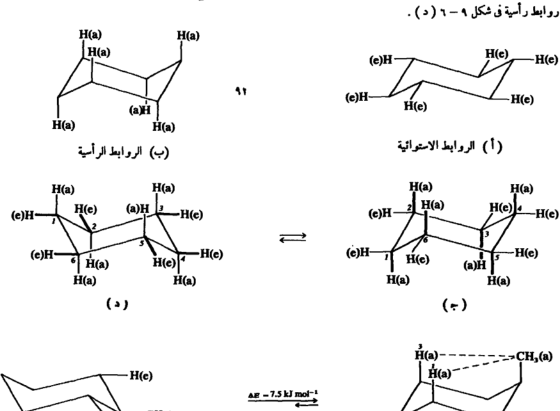
شكل ٩ – ٥

السيكلو هكسانات المستبدلة :

١ – الروابط الرأسية والاستوائية : Axial and Equatorial Bonds

توجد ست ذرات من ذرات الهيدروجين الاثنى عشرة فى السيكلو هكسان ، **فى وضع استوائى (e)** ، وهى تبرز من الحلقة مكونة حزاماً حول حافة الحلقة كما فى شكل ٩ – ٦ (أ) . أما ذرات الهيدروجين الست الأخرى المبينة فى شكل ٩ – ٦ (ب) ، فهى **رأسية (a)** ، وهى تكون متعامدة على مستوى الحلقة ، ومتوازية مع بعضها البعض . وتمتد ثلاث من هذه الذرات الهيدروجينية الرأسية الموجودة على ذرات الكربون المتبادلة ، إلى أسفل ، على حين تمتد الثلاثة الأخرى متجهة إلى أعلى .

وعندما يتغير الشكل الفراغى ، المقعد ، إلى مقعد آخر ، فإن هذا يؤدى إلى تغير الروابط الرأسية الموضحة على هيئة خطوط ثقيلة فى شكل ٩ – ٦ (جـ) إلى روابط استوائية فى شكل ٩ – ٦ (د) . وبالمثل ، تصبح الروابط الاستوائية فى شكل ٩ – ٦ (جـ) ، روابط رأسية فى شكل ٩ – ٦ (د) .



(أ) الروابط الاستوائية

(ب) الروابط الرأسية

(جـ)

(د)

(هـ) مثيل سيكلو هكسان Me(a)

(و) مثيل سيكلو هكسان Me(e)

شكل ٩ – ٦

٢ — السيكلو هكسانات أحادية الاستبدال :

عند استبدال الهيدروجين بمجموعة مثيل CH_3 ، يتكون شكلان فراغيان مختلفان من نوع المقعد ، فى شكل ٩ — ٦ (هـ) تكون مجموعة CH_3 رأسية ، وفى شكل ٩ — ٦ (و) ، تكون CH_3 استوائية . ويعتبر الشكل الفراغى للسيكلو هكسان الذى تكون فيه مجموعة CH_3 رأسية هو الشكل الأقل ثباتاً ، وتزيد طاقته بمقدار ٧,٥ $kJmol^{-1}$ ، ويمكن تفسير هذا الفارق فى الطاقة بطريقتين :

التأثير الرأسى الثنائى — ١,٣ (الأثر العابر الحلقة) : 1,3 – Diaxial interactions (transannular effect)

المجموعة الرأسية CH_3 فى شكل ٩ — ٦ (هـ) تكون أقرب إلى ذرتى الهيدروجين الرأسيتين أكثر من قرب المجموعة الاستوائية CH_3 من ذرات الهيدروجين المجاورة فى شكل ٩ — ٦ (و) . والتوتر الفراغى الناتج من التأثير الرأسى الثنائى — ١,٣ بين $H—CH_3$ يبلغ لكل مجموعة ٣,٧٥ $kJ\ mol^{-1}$ ، وتبلغ قيمته الكلية ٧,٥ $kJ\ mol^{-1}$.

تأثير جوش المشترك 'Gauche interaction' (شكل ٩ — ٧) . لمجموعة المثيل الرأسية المتصلة بذرة الكربون C^1 تأثير جوش متبادل مع الرابطة $C^2—C^3$ فى الحلقة . وتبلغ قيمة تأثير جوش الواحد كذلك ٣,٧٥ $kJmol^{-1}$ ، ويكون الفرق فى الطاقة للإثنين معاً ٧,٥ $kJmol^{-1}$ ، وتكون مجموعة المثيل الاستوائية الموضوعة داخل أقواس (CH_3)فى وضع مضاد لرابطة $C^2—C^3$ فى الحلقة .

وبصفة عامة ، يفضل أى مستبدل أن يتخذ الوضع الاستوائى الأقل ازدحاماً عن أن يتخذ الوضع الرأسى الأكثر ازدحاماً .

مسألة ٩ — ١٦ (أ) ارسم أشكال المقعد الفراغية المختلفة للأزواج التالية من مركبات ثنائى مثيل — سيكلو هكسان : (i) سس — وترانس — ١,٢ — ؛ (ii) سس — وترانس — ١,٣ ؛ (iii) سس وترانس — ١,٤ . (ب) قارن بين ثبات الأشكال الفراغية الأكثر ثباتاً لكل زوج من الأيسومرات الهندسية . (ج) عين أى من أيسومرات ثنائى مثيل سيكلوهكسان هو الكيرال .

١,١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان

شكل ٩ — ٧

● أفضل الطرق لتعيين ما إذا كانت المجموعات فى وضع سس أو ترانس عند استخدام أشكال المقعد الفراغية ، هى أن ننظر إلى المجموعات الرأسية .

(أ) (i) بالنسبة للأيسومر — ١,٢ ، بما أن إحدى الروابط الرأسية علوية ، والأخرى سفلية فهما ترانس ، (شكل ٩ — ٨) وتكون الروابط الاستوائية هى الأخرى ترانس ، رغم أن هذا لا يتضح من التركيب . أما فى الأيسومر — ١,٢ سس ، فإن كلا من ذرة الهيدروجين H ومجموعة المثيل CH_3 تكونان فى وضع ترانس بالنسبة لبعضهما (شكل ٩ — ٩) .

ترانس — ١,٢ (مجموعات CH_3 aa) أقل ثباتاً ترانس — ١,٢ (مجموعات ee CH) أكثر ثباتاً

شكل ٩ — ٨

سس – ١,٢ (مجموعات CH_3 ea) (انانتيومرات فراغية)

شكل ٩ – ٩

(ii) بالنسبة لأيسومر – ١,٣ ، فإن كلا الرابطتين الرأسيتين علويتان (أو سفليتان) وهما سس (شكل ٩ – ١٠) .
أما فى الشكل الفراغى الأكثر ثباتاً (شكل ٩ – ١٠ (أ)) ، فإن كلا من مجموعتى المثيل CH_3 تكون فى الوضع الاستوائى ، وفى أيسومر الترانس ، تكون إحدى مجموعات CH_3 رأسية ، والأخرى استوائية (شكل ٩ – ١١) .

(أ) سس – ١,٣ (مجموعات aa CH) أقل ثباتاً (ب) سس – ١,٣ (مجموعات CH_3 ee)أكثر ثباتاً

شكل ٩ – ١٠

ترانس – ١,٣ (مجموعات CH_3 ea)

شكل ٩ – ١١

(iii) بالنسبة لأيسومر – ١,٤ ، تكون الروابط الرأسية فى اتجاهين متضادين ، وهما ترانس (شكل ٩ – ١٢) .

ترانس – ١,٤ (مجموعات CH_2 aa) أقل ثباتاً

ترانس – ١,٤ (مجموعات CH_3 ee) أكثر ثباتاً

سس – ١,٤ (مجموعات CH_3 ea .)

شكل ٩ –١٢

(ب) بما أن المستبدل فى وضع (e) يكون أكثر ثباتاً من المستبدل فى وضع (a) ، فإنه فى كل حالة يكون فيها الأيسومر محتوياً على مجموعات CH_3 فى وضع (ee) ، يكون أكثر ثباتاً من الأيسومر المحتوى على مجموعات CH_3 فى وضع (ea) .
(i) ترانس > سس (ii) سس > ترانس (iii) ترانس > سس

(ﺟ) أفضل الطرق لاختبار وجود الكيرالية فى المركبات الحلقية هى اختبار التراكيب المسطحة كما فى مسألة ٩ — ٤ (ﻫ) ترانس — ٢،١ ، وترانس — ٣،١ هى الأيسومرات الكيرالية .

مسألة ٩ — ١٧ اذكر الأسباب التى تختار على أساسها أيسومرات ثنائى مثيل سيكلو هكسان الموضحة فى الأشكال من ٩ — ٨ إلى ٩ — ١٢ ؛ والتى توجد على هيئة : (أ) زوج من أنانتيومرات الهيئة الفراغية ، ويوجد كل منها فى شكل فراغى واحد ؛ (ب) زوج من الدياستيريومرات الفـــراغية ؛ (ﺟ) زوج من أنانتيومرات الهيئة الفـــراغية ويوجد كل منها كزوج من الدياستيريومرات الفراغية ؛ (د) شكل فراغى واحد ، (ﻫ) زوج من الأشكال الفراغية الأنانتيومرية .

• (أ) ترانس — ٣،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان عبارة عن كيرال ، ويوجد على هيئة أنانتيومرين ، وكل أنانتيومر عبارة عن (ae) وله شكل فراغى واحد .

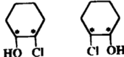
(ب) كل من سس — ٣،١ ، — وترانس — ٤،١ — ثنائى مثيل سيكلوهكسان له دياستيريومرين فراغيين أحدهما ثابت وهو (ee) والآخر غير ثابت (aa) وليس لكليهما أيسومرات هيئة فراغية .

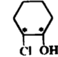
(ﺟ) ترانس — ٢،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان عبارة عن صورة راسيمية من زوجين من أنانتيومرات الهيئة ، وكل أنانتيومر له (ee) و (aa) من الدياستيريومرات الفراغية .

(د) سس — ٤،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان لا يحتوى على ذرة كربون كيرالية ، وله شكل فراغى مفرد (ae) فقط .

(ﻫ) سس — ٢،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان له شكلان فراغيان (ae) وهما صورتان مرآويتان عديمتا التطابق .

مسألة ٩ — ١٨ أكتب التراكيب المستوية للأيسومرات الضوئية لمركب سس — ٢ — كلورو سيكلو هكسانول . وضح ذرات الكربون الكيرالية .





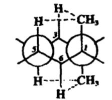
• هذا المركب ليس ميزو ، لأن ذرتى الكربون الكيراليتين مختلفتان ، ويوجد أنانتيومران كما هو موضح على اليسار .

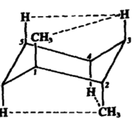
مسألة ٩ — ١٩ استخدم التأثير الرأسى — ٣،١ وتأثير جوش إذا لزم الأمر — لإيجاد الفرق فى الطاقة بين كل من (أ) سس وترانس — ٣،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان ، (ب) (ee) ترانس — ٢،١ ، (aa) ترانس — ٢،١ — ثنائى مثيل سيكلو هكسان .

• يضفى كل تأثير — ٣،١ بين CH_3/H ، وكل تأثير جوش بين CH_3/CH_3 ، نوع من عدم الثبات على الجزىء ، تبلغ قيمته ٣،٧٥ $kJ\ mol^{-1}$.

(أ) بالنسبة لأيسومر — ٣،١ — سس (شكل ٩ — ١٠) فإن الشكل الفراغى الأكثر ثباتاً يحتوى على مجموعات CH_3 (ee) ، ولذلك لا يوجد به التأثير الرأسى — ٣،١ . أما أيسومر الترانس ، فتوجد مجموعات المثيل به فى وضع (ea) ، وتقع مجموعة CH_3 الرأسية تحت تأثيرين — ٣،١ من نوع CH_3/H ، مما يفسر وجود ٢ (٣،٧٥) =٧،٥ $kJ\ mol^{-1}$ من عدم الثبات . ويكون أيسومر السس أكثر ثباتاً من أيسومر الترانس بمقدار ٧،٥ $kJmol^{-1}$.

(ب) أنظر شكل ٩ — ١٣ ؛ (ee) أكثر ثباتاً من (aa) بمقدار ١٥,٠ — ٣,٧٥ = ١١,٢٥ $kJ\ mol^{-1}$.



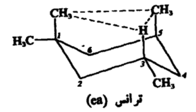


مجموعات CH_3 الرأسية لا يوجد بينها تأثير CH_3/CH_3 جوش ؛ وكل CH_3 رأسية لها تأثير ٣,١ H/CH_3 = ٤ × ٣,٧٥ = ١٠ $kJ\ mol^{-1}$ =
الشكل الفراغي (aa)

لا يوجد تأثير — ٣,١ CH_3/H
تأثير جوش واحد بين CH_3/CH_3
= ٣,٧٥ $kJ\ mol^{-1}$
الشكل الفراغي (ee)

الشكل ٩ — ١٣

مسألة ٩ — ٢٠ وجد عملياً أن الفرق فى الطاقة بين أيسومرات سس — ، وترانس — ١,١,٣,٥ — رباعى مثيل — سيكلو هكسان هو ١٥,٥ $kJ\ mol^{-1}$. قارن هذه القيمة بالقيمة المحسوبة على أساس أن تأثير — ٣,١ الرأسى يساوى ٣,٧٥ ، ١٥ $kJ\ mol^{-1}$ لكل من H/CH_3 ، CH_3/CH_3 على الترتيب . خذ فى الاعتبار الأشكال الفراغية الأكثر ثباتاً فقط .



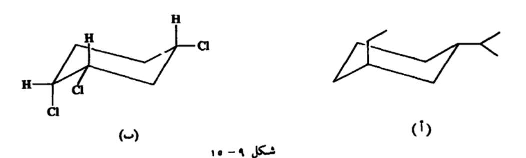
سس (ee) ترانس (ea)

شكل ٩ — ١٤

انظر شكل ٩ — ١٤ . سس (ee) به ٧,٥ $kJ\ mol^{-1}$ من طاقة التوتر الناتجة من تأثيرى — ٣,١ بين CH_3/H . ترانس (ea) به ٢٢,٥ $kJ\ mol^{-1}$ ، ١٥,٠ $kJ\ mol^{-1}$ من واحدة CH_3/CH_3 ، ٧,٥ $kJ\ mol^{-1}$ من اثنتين CH_3/H . والفرق ٢٢,٥ — ٧,٥ = ١٥,٠ $kJ\ mol^{-1}$ يتمشى جيداً مع القيمة العملية وقدرها ١٥,٥ $kJ\ mol^{-1}$.

مسألة ٩ — ٢١ أذكر تركيب الشكل الفراغى المفضل لكل من (أ) ترانس — ١ — إثيل — ٣ — أيسوبروبيل سيكلو هكسان ، (ب) سس — ٢ — كلورو — سس — ٤ — كلورو سيكلو هكسيل كلوريد .

• (أ) أيسومر — ٣,١ الترانس عبارة عن (ea) ؛ والمجموعة الأكبر حجماً فى هذه الحالة ، وهى مجموعة الأيسوبروبيل ، تكون استوائية ، فى حين أن المجموعة الأصغر وهى مجموعة الأثيل تكون رأسية . انظر شكل ٩ — ١٥ (أ) .
(ب) انظر شكل ٩ — ١٥ (ب) .



شكل ٩ – ١٥

مسألة ٩ – ٢٢ إذا أردت أن تعين المعدلات النسبية لتفاعل ذرة بروم رأسية وأخرى استوائية فى استبدال S_N2، فهل تستطيع أن تقارن (أ) سس وترانس – ١ – مثيل – ٤ – برومو سيكلو هكسان ؟ (ب) سس – وترانس – ١ – بيوتيل (الثلاثى) – ٤ – برومو سيكلو هكسان ؟ (جـ) سس – ٣،٥ – ثنائى مثيل – سس – ١ – برومو سيكلو هكسان ، وسس – ٣،٥ – ثنائى مثيل – ترانس – ١ – برومو سيكلو هكسان ؟

• (أ) المستبدلات ترانس عبارة عن (ee) ومستبدلات السس تكون (ea) . وعلى الرغم من أن مجموعة CH_3 أضخم ولها أفضلية فى وضع (e) عن ذرة البروم Br ، إلا أن الفرق فى هذه الأفضلية صغير ، ويوجد عدد كبير من الجزيئات بها Br فى وضع (e) و CH_3 فى وضع (a) . ولا توجد هناك لحظة تحتوى فيها الأشكال الفراغية على Br فى وضع (a) فقط . وينبنى على ذلك أن هذه الأيسومرات لا تصلح لاستخدامها فى هذا الغرض .

(ب) مجموعة البيوتيل الثلاثى الضخمة ، لا توجد إلا فى وضع (e) ، وتضطر ذرة البروم فى جميع جزيئات أيسومر السس ، على وجه التقريب ، إلى اتخاذ وضع (a) فى حين توجد ذرة البروم فى وضع (e) فى جميع جزيئات أيسومر الترانس . ويمكن استخدام هذه الأيسومرات لأن مجموعة البيوتيل الثلاثية « تجمد » الأشكال الفراغية ، وتمنع التحول المتبادل .

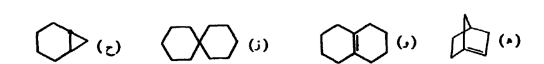
(جـ) توجد مجموعات سس – ٣،٥ – ثنائى المثيل فى وضع (ee) كلية ، لتجنب تأثير – ١،٣ الكبير بين مجموعتى المثيل ($CH/_3CH_3$) ، لو أنهما اتخذتا وضع (aa) ؛ وتسبب مجموعات المثيل سس تجمد الشكل الفراغى . وعندما تكون Br المتصلة بذرة الكربون C^1 فى وضع سس يكون وضعها (e) وعندما تكون ترانس ، يكون وضعها (a) . ويمكن استخدام هذه الأيسومرات .

مسألة ٩ – ٢٣ يتميز التركيب المستوى لمركب سس – ١،٢ – ثنائى مثيل سيكلو هكسان ، وهو ميزو بوجود مستوى تناسق (مسألة ٩ – ٤ (هـ)) . (أ) هل شكل المقعد الفراغى لاكيرالى ؟ (ب) لماذا كان هذا الأيسومر عديم النشاط الضوئى ؟

• (أ) لا . (ب) الشكلان الفراغيان المتكونان بالتحول السريع المتبادل ، عبارة عن صور مرآوية عديمة التطابق (شكل ٩ – ٩) . وانانتيومرات الأشكال الفراغية الناتجة تكون صور راسيمية عديمة النشاط الضوئى .

مسألة ٩ – ٢٤ هل المركبات التالية ثابتة ؟

(أ) H H (ب) (جـ) H H (د) $CH_2—C≡C—CH_2$, $CH_2—CH_2$, CH_2, CH_2



* (أ) لا . ترانس – سيكلو هكسين تركيب شديد التوتر ، ولا يمكن وصل المجموعة C—C = C—C الترانس بمعبر من ذرتين من الكربون . وتعتبر الترانس سيكلو الكينات ثابتة إذا كانت حلقاتها تتكون من ثماني ذرات كما في (حـ) أو أكثر . (ب) لا . السيكلو الكاينات التي تتكون من أقل من ثماني ذرات تكون شديدة التوتر . وتفرض الرابطة الثلاثية وجود أربع ذرات من الكربون C—C ≡ C—C في نفس المستوى ، ولا يمكن وصلها بذرتين إضافيتين من الكربون ، ويمكن عمل ذلك بأربع ذرات كما في (د) . (هـ) لا . لا يمكن لجزيء أن يحتوي على رابطة ثنائية متصلة بذرة كربون في رأس معبر (ذرة كربون مشتركة في ثلاثة جوانب أو أكثر من جوانب الحلقات) إذا كان هناك على الأقل ، ذرة كربون واحدة في كل معبر وكانت هذه المعابر ليست كبيرة . ولا يمكن لذرة الكربون التي في رأس المعبر ، والذرات الثلاث الأخرى المتصلة بها ، أن تتخذ التركيب المستوى اللازم لذرة الكربون المهجنة sp^2 . وتعرف هذه القاعدة بقاعدة بريدت 'Bredt's rule' (و) نعم . هذا المركب موجود ، لأن أحد المعابر ليس به ذرة كربون ويمكن لذرات الكربون التي في رأس المعبر ، أن تستخدم أوربيتالات sp^2 المهجنة لتكوين روابط سيجما المستوية ثلاثية الزوايا . (ز) نعم . المركبات التي تحتوي على ذرة كربون تصل بين حلقتين منفصلتين (وتسمى سبيران 'spiranes') معروفة بالنسبة لجميع أحجام الحلقات . ويجب أن تكون الحلقتان في مستوى متعامد مع بعضها .



(ح) لا . لا يمكن إدماج الحلقات الثلاثية والسداسية معاً على هيئة ترانس لأن ذلك سيؤدي إلى التوتر الشديد .

٩ ــ ٤ تفسير تفاعلات الاضافة الحلقية ذات الخطوة الواحـدة بنظرية الاوربتالات الجزيئية : قواعد وودوارد هوفمان

MOLECULAR - ORBITAL INTERPRETATION OF CONCERTED CYCLOADDITION REACTIONS : WOODWARD - HOFFMANN RULES

التفاعلات البين جزيئية

INTERMOLECULAR REACTIONS

تنص هذه القواعد على أن التفاعلات تسري فقط عندما تحدث كل التداخلات بين أعلى اوربتال π جزيئي مشغول (HOMO) *highest occupied π molecular orbital* لإحدى المواد المتفاعلة ، وأقل أوربتال π جزيئي غير مشغول (LUMO) المادة المتفاعلة الثانية بحيث (انظر أشكال ٩ – ١٦ ، ٩ – ١٧ ، ٩ – ١٨) يتداخل الفص الموجب (المظلل) فقط ، مع فص موجب (مظلل) آخر ، ويتداخل فص سالب (غير مظلل) مع فص سالب آخر فقط (غير مظلل) . ونحن نأخذ في الأعتبار فقط الأوربتالات الذرية الطرفية التي تكون الأوربتالات الجزيئية ، لأنها تتداخل لتكوين رابطتي σ جديدتين ، وتعطي مركباً حلقياً .

١ – ديمرة الأثيلين (٢ + ٢) إلى السكلوبيوتان . يمكن تصوير الموقف في غياب الضوء فوق البنفسجي كما في شكل ٩ – ١٦ (أ) . وبسبب التشعيع بالضوء البنفسجي انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ (شكل ٨ – ٣) ، وبهذا يسود تناسق الأوربتال المناسب للتداخل (شكل ٩ – ١٦ (ب)) .

LUMO (π^*) HOMO (π)

(غير مسموح به)

(أ)

HOMO (π^*) LUMO (π^*)

مستثار ضوئياً غير مستثار

(مسموح به)

(ب)

شكل ٩ – ١٦

٢ – تفاعل ديلز – ألدر (٢ + ٤) . أنظر شكل ٩ – ١٧ .

heat

(مسموح به)

LUMO (π^*) HOMO (π_2) (انظر شكل ٨ – ٣)

داينوفيل داين

شكل ٩ – ١٧

التفاعلات الحلقية الكهربية (داخل جزيئية)

في التفاعلات الحلقية الكهربية للبولينات المزدوجة اللاحلقية ، يتم فقد رابطة ثنائية ، وتتكون رابطة أحادية بين ذرتي الكربون الطرفيتين لتكوين حلقة .

$$\begin{matrix} HC{=}CH_2 \\ HC{=}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC{-}CH_2 \\ \| \quad | \\ HC{-}CH_2 \end{matrix}$$

داين سيكلوبيوتن

trans, cis — heat

سس – ترانس – ٢، ٤ – هكسادايين — سس – ٣، ٤ – ثنائي مثيل سيكلوبيوتان

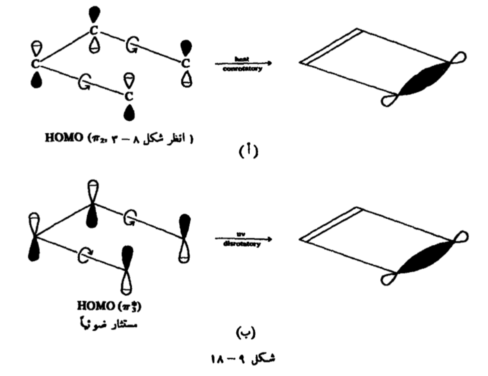
heat

أيسومر ترانس – ترانس — أيسومر الترانس

ولكى تتحقق هذه النوعية الفراغية ، تدور ذرتا الكربون الطرفيتان ٩٠° فى نفس الاتجاه ، فيما يسمى بالحركة الدورانية متحدة الاتجاه 'conrotatory motion' ، وعندما تدور هذه الذرات فى اتجاهات متضادة (واحدة فى اتجاه عقارب الساعة ، والأخرى فى عكس اتجاه عقارب الساعة) ، يسمى هذا الدوران بالدوران المعاكس 'disrotatory' .

وتسمح قاعدة وودوارد – هوفمان باجراء التحليل المناسب الكيمياء الفراغية ، وهى تنص على : يجب أن يؤخذ فى الاعتبار تناسق الأوربتال بالنسبة للأوربتال الجزيئى المشغول ذى أعلى طاقة (HOMO) ، و يحدث الدوران ليسمح بالتداخل بين فصين مظللين (أو غير مظللين) من أوربتال p لتكوين رابطة σ بعد إعادة التهجين .

ويحتاج HOMO التفاعل الحرارى بعد ذلك ، إلى حركة دورانية متحدة الاتجاه (شكل ٩ – ١٨ (أ)) . ويسبب التشعيع حركة دورانية معاكسة ، باستثارة الكترون من $\pi_2 \rightarrow \pi^*_3$ الذى يصبح الآن HOMO (شكل ٩ – ١٨ (ب)) .



شكل ٩ – ١٨

مسألة ٩ — ٢٥ عند تطبيق قاعدة وود وارد — هوفان على تفاعل ديلز — ألدر (أ) هل يمكن التوصل إلى نفس الاستنتاج إذا فاعلنا أعلى أوربتال جزيئي مشغول في الداينوفيل مع أقل أوربتال جزيئي غير مشغول في الداين ؟ (ب) هل يكون التفاعل معجلا بالضوء ؟

• (أ) نعم . انظر شكل ٩ — ١٩ (أ) . (ب) لا . أنظر شكل ٩ — ١٩ (ب) .

HOMO للداينوفيل (π)

LUMO الداين (π_3^*)

(أ)

HOMO للداينوفيل (مستثار) (π)

تناسق غير مناسب ←

LUMO للداين (π^*_3)

(ب)

شكل ٩ — ١٩

مسألة ٩ — ٢٦ استخدم قاعدة وودارد — هوفان التنبؤ بامكانية حدوث التفاعل التالى حرارياً أو ضوئياً كيميائياً ؟

$$^{1}CH_2{=}^{2}CH_2 + \ddot{:}^{3}CH_2{-}^{4}C(H){=}^{5}CH_2 \longrightarrow \text{cyclopentyl anion (1–5)}$$

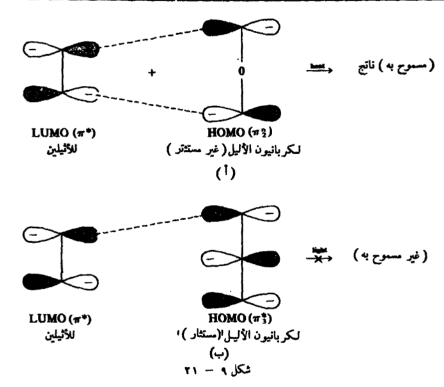
مستويات الطاقة للأوربتالات الجزيئية لنظام π فى كربانيون الأليل ، التى تبين توزيع الكترونات π الأربعة (٢ من رابطة π الثنائية ، و ٢ غير مرتبطين) موضحة فى شكل ٩ — ٢٠ . ويستخدم 0 كلما وجدت نقطة فراغ (عقدة) فى إحدى الذرات . والتفاعل المسموح به يحدث حرارياً كما هو موضح فى شكل ٩ — ٢١ (أ) . بينما يمتنع التفاعل الضوئى (شكل ٩ — ٢١ (ب)) .

π_3^* مضاد للارتباط

π_2^* ⇅ لا ارتباطى

π_1 ⇅ ارتباطى

شكل ٩ — ٢٠



شكل ٩ - ٢١

٩ ــ ٥ التربينات وقاعدة الايسوبرين

الهيكل الكربونى

$$\mathrm{C{-}\underset{}{C}(C){-}C{-}C} \quad \text{of} \quad \mathrm{H_2C{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2}$$

أيسوبرين

هو الوحدة التركيبية لكثير من المركبات الموجودة فى الطبيعة ، ومن بينها التربينات التى تتصف بالصيغة العامة $(C_5H_8)_n$

مسألة ٩ - ٢٧ استخرج وحدات الأيسوبرين فى التربينات ، ليمونين ، ومرسين ، وألفا - فيلاندرين وفى فيتامين (أ) الموضحة فيما يلى :

* الخطوط المتقطعة فى التراكيب المبينة تفصل وحدات الأيسوبرين

ليمونين مرسين ألفا - فيلاندرين

$\mathrm{H_3C\ \ CH_3}$ ... $\mathrm{CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH}$ ... $\mathrm{CH_3}$

فيتامين (أ)

مسائل اضافية

مسألة ٩ — ٢٨ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات العضوية مكان علامة الاستفهام ؟ ، وبين الكيمياء الفراغية كلما لزم الأمر ، وعلل تكون النواتج

(أ)
$$CH_3-\overset{\frown}{CH}(CH_2)CH_2 + Br_2\ (CCl_4) \longrightarrow ? + ?$$
(methylcyclopropane: CH_2, CH_2, CH_3-CH ring)

(ب)
$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + Br_2 \xrightarrow{uv} ?$$

(جـ)
$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C=C & \\ H & & CH_3 \end{matrix} + CH_2N_2\ \text{(liquid phase)} \xrightarrow{uv} ?$$

(د)
$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix} + CH_2N_2 \begin{matrix}\text{(in presence of an} \\ \text{inert gas, argon)}\end{matrix} \xrightarrow{uv} ? + ?$$

(هـ) مثل (د) ولكن مع إضافة O_2 ← ؟

(و)
$$\begin{matrix} & CH(CH_3)-CH \\ CH_2 & \quad\quad \| \\ & CH_2-CH \end{matrix} + CHCl_3 \xrightarrow{(CH_3)_3CO^-K^+} ? + ?$$

(ز)
$$\begin{matrix} & CH_2-C-CH_3 \\ CH_2 & \quad\quad \| \\ & CH_2-CH \end{matrix} + CHClBr_2 \xrightarrow{(CH_3)_3CO^-K^+} ? + ?$$

(ح)
$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_3-C & = & CH \end{matrix} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} ?$$

(ط)
$$\begin{matrix} & CH_2-CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH_2-CHOH & \end{matrix} \xrightarrow[heat]{H_2SO_4} ? \xrightarrow[KMnO_4]{dil.\ aq.} ?$$

• (أ) تضيف ذرتا البروم إلى كل من الرابطتين الأحاديتين غير المتكافئتين I ، II فى المركب

(cyclopropane ring with atoms a, b, c; bonds I and II)

لتعطى ناتجين أحدهما $(\pm)\text{-}\overset{c}{C}H_2Br-\overset{b}{C}H_2-\overset{a}{C}HBr-CH_3$ ، بكسر الرابطة (I) والثانى بكسر الرابطة (II) .

(ب) $\begin{matrix} CH_2-CHBr \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ ، وهو يتكون باستبدال الشق ، والحلقة الرباعية ثابتة ، بعكس الحلقة الثلاثية $\overset{b}{C}H_2Br-\overset{a}{C}H(CH_3)-\overset{c}{C}H_2Br$

(جـ) تحصل فى الطور السائل على CH_2 المفردة ، التى تدخل فى إضافة سس . ويعطى ترانس — ٢ — بيوتين ترانس — ٢،١ — ثنائى مثيل سيكلوبروبان .

(د) تصطدم بعض مجموعات الكربين المفردة CH_2 المتكونة فى أول الأمر ، مع جزيئات الغاز الخامل ، وتتحول إلى الثلاثية

$\uparrow CH_2 \uparrow$

التى تضيف بلا نوعية فراغية . ويعطى سس - ٢ - بيوتين خليطاً من سس وترانس - ١,٢ - ثنائى مثيل سيكلو بروبان :

and

(هـ) الأكسجين O_2 شق ثنائى ، وهو يتحد مع الكربينات الثلاثية ، تاركاً الأصناف المفردة لتتفاعل مع سس - ٢ - بيوتين ، معطية سس - ١,٢ - ثنائى مثيل سيكلو بروبان .

(و)

يضيف ثنائى كلورو كربين (انظر ص ١٧٥) بطريقة سس ، إلى الرابطة الثنائية C = C ولكن إما سس ، أو ترانس بالنسبة لمجموعة المثيل Me .

(ز) يفقد $CClBr_2$ أيون بروميد Br^- ، وهو مجموعة تاركة أفضل من Cl^- ، ليعطى : ClBrC ، التى تضيف بعد ذلك بحيث يكون Cl أو Br فى وضع سس بالنسبة لمجموعة CH_3 .

(ح)

إضافة ترانس ، ٢ أنانتيومر (راسيم)

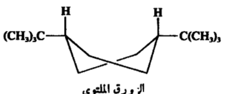
(ط)

يفقد السيكلوهكسانول الماء ، ليعطى سيكلوهكسين الذى يعطى جليكول ميزو عن طريق إضافة مجموعى OH بطريقة إضافة سس .

مسألة ٩ - ٢٩ علل ماياتى : (أ) يتكون كربين بنزع الحمض الهالوجينى من $CHCl_3$ ، وليس من كلوريدات المثيل أو الأثيل أو ع - بروبيل ، (ب) يوجد كل من سس -١,٣ - ، وترانس -١,٤ - ثنائى (البيوتيل الثلاثى) - سيكلوهكسان على أشكال المقعد الفراغى ، ولكن أيسومراتها الهندسية ، ترانس -١,٣ - ، وسس - ١,٤ - ، ليست كذلك .

(أ) يتكون الكربين من $CHCl_3$ ، لأن ذرات الكلور الثلاث شديدة السالبية تجعل هذا المركب حمضياً بدرجة كافية تسمح بنزع البروتون منه بواسطة قاعدة . أما المركب CH_3Cl فلا توجد به إلا ذرة كلور واحدة وهو أقل حمضية بكثير . وتكوين الكربين عبارة عن إزالة — ألفا لجزيء HCl من نفس ذرة الكربون ، ولا يحدث هذا مع كلوريدات الأثيل أو البروبيل ، لأن البروتونات يسهل إزالتها من ذرات الكربون بيتاً لتكوين الكينات .

(ب) توجد كل من مركبات سس — ١,٣ ، وترانس —١,٤ على هيئة المقعد ، وذلك لثبات أشكالها الفراغية (ee) ، فى حين أن ترانس — ١,٣ ، وسس — ١,٤ تكون (ea) . ومجموعة البيوتيل الثلاثية الرأسية عديمة الثبات ، ولذلك يكون الشكل الفراغى للزورق الملتوى ذى الوضع المشابه للوضع (ee) (شكل ٩ — ٢٢) أكثر ثباتاً من شكل المقعد الفراغى .



الزورق الملتوى

يقلل الالتواء من تأثيرات الخسوف وصارى العلم

مسألة ٩ — ٣٠ عين الأشكال الفراغية وتراكيب المركبات من A إلى D . (أ) يختلف أيسومران A ، B صيغتهما C_8H_{14} فى أن أحدهما يضيف جزيئاً من الهيدروجين ، فى حين يضيف الآخر جزيئين . ويعطى التحلل الأوزونى للمركب A ناتجاً واحداً فقط هو $O=CH(CH_2)_6CH=O$ ، بينما يعطى نفس التفاعل مع جزيء واحد من المركب B جزيئين من $CH_2=O$ ، وجزيئاً واحداً من $O=CH(CH_2)_6CH=O$. (ب) أيسومران فراغيان C ، D لحمض ٣,٤ — ثنائى بروموسيكلوبنتان — ١,١ — ثنائى كربوكسليك يدخلان فى تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل الموضح :

$$\begin{array}{l} CHBr-CH_2 \\ | \\ CHBr-CH_2 \end{array} \!\!> C <\!\! \begin{array}{l} COOH \\ \\ COOH \end{array} \xrightarrow{heat} CO_2 + \begin{array}{l} CHBr-CH_2 \\ | \\ CHBr-CH_2 \end{array} \!\!> C <\!\! \begin{array}{l} H \\ \\ COOH \end{array}$$

حمض ثنائى الكربوكسيل التوأم — حمض أحادى الكربوكسيل

ويعطى C نوعاً واحداً من أحماض أحادى الكربوكسيل فى حين يعطى D اثنين من تلك الأحماض .

(أ) لكلا المركبين موقعان غير مشبعين (انظر مسألة ٦ — ٣٧) . ويمتص B جزيئين من الهيدروجين وتوجد به رابطتان متعددتان . كذلك يمتص A جزيئاً واحداً من الهيدروجين ، ويوجد على هيئة حلقة وبه رابطة ثنائية ، وهو سيكلوألكين . ولايستطيع A وهو سيكلوألكين إلا أن يكون ناتجاً واحداً فقط من ثنائى الكربونيل بالتحلل الأوزونى .

$$\begin{array}{ccc} CH_2-CH_2 & & \\ CH_2 \quad\; CH=O & & \\ | & & \\ CH_2 \quad\; CH=O & & \\ CH_2-CH_2 & & \end{array} \xleftarrow{O_3} \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2 \quad\; CH \\ | \qquad \| \\ CH_2 \quad\; CH \\ CH_2-CH_2 \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2 \quad\; CH_2 \\ | \qquad\; | \\ CH_2 \quad\; CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

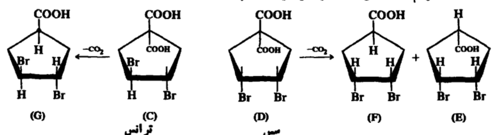
أوكتان — ١,٨ — دايال — سيكلوأوكتين (A) — سيكلوأوكتان

وبما أن جزيئاً واحداً من B يعطى ثلاثة جزيئات كربونيلية ، فإنه يجب أن يكون دايين وليس الكاين .

$$H_2C=O + O=HC(CH_2)_4CH=O + O=CH_2 \xleftarrow{O_3} H_2C=CH(CH_2)_4CH=CH_2 \xrightarrow{2H_2} CH_3CH_2(CH_2)_4CH_2CH_3$$

١,٦ — هكسان دايال — ١,٧ — أوكتادايين — ن — أوكتان

(ب) ذرات البروم فى الحمض ثنائى الكربوكسليك قد تكون سس أو ترانس . وتؤدى إزالة مجموعة الكربوكسيل من أيسومر السس إلى تكوين ناتجين ايسومريين تكون ذرات البروم فيهما إما سس (E) أو ترانس (F) بالنسبة لمجموعة COOH وإيسومر السس هو (D) . وتوجد فى الحمض أحادى الكربوكسيليك (G) المتكون من (C) ، (أيسومر الترانس) ذرة بروم واحدة سس ، والأخرى ترانس بالنسبة لمجموعة COOH وهناك أيسومر واحد فقط .



مسألة ٩ – ٣١ اذكر الخطوط الأساسية التفاعلات والكواشف اللازمة لتخليق مايلى مستخدماً مركبات لاحلقية يصل عدد ذرات الكربون فيها إلى أربع ذرات وكذلك أية كواشف غير عضوية لازمة : (أ) سس – ١ – مثيل –٢– أثيل سيكلوبروبان ؛ (ب) ترانس – ١,١ – ثنائى كلورو – ٢ – أثيل – ٣ – ء– بروبيل سيكلوبروبان ؛ (جـ) ٤ – سيانوسيكلوهكسين ، (د) بروموسيكلو بيوتان .

• (أ) يحضر سس سيكلوبروبان ثنائى الاستبدال بالإضافة ذات النوعية الفراغية للكربين المفرد إلى سس – ٢ – بنتين .

$$\underset{cis}{CH_3(H)C{=}C(H)CH_2CH_3} + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{liquid}]{h\nu} \underset{\text{(cis)}}{H_3C(H)C\overset{CH_2}{\frown}C(H)CH_2CH_3} + N_2$$

ويفضل تحضير الألكين ذو الذرات الخمس من الكربون ، من ١ – بيوتاين ، وهو مركب من أربع ذرات من الكربون .

$$H{-}C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{NaNH_2} Na^+{:}\bar{C}{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3I} CH_3{-}C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{cis addition}]{H_2/Ni} \underset{cis}{CH_3(H)C{=}C(H)CH_2CH_3}$$

(ب) أضف ثنائى كلورو كربين إلى ترانس – ٣ – هبتين ، الذى يتكون من ١ – بيوتاين .

$$\underset{trans}{C_2H_5(H)C{=}C(H)CH_2CH_2CH_3} + CHCl_3 + (CH_3)_3CO^- \longrightarrow C_2H_5(H)C\overset{CCl_2}{\frown}C(H)CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3CH_2C{\equiv}\bar{C}{:}Na^+ \xrightarrow{n\text{-}C_3H_7Br} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{trans addition}]{Na/NH_3} \underset{trans}{CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_2CH_2CH_3}$$

(جـ) أفضل طرق تحضير السيكلوهكسينات هو تفاعل ديلز – ألدر . وتعتبر مجموعة CN مجموعة جاذبة للالكترونات قوية ، وهى عندما تتصل بمجموعة C = C تجعلها داينوفيل جيد .

$$\underset{\text{١,٣ – بيوتادايين}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{أكريلونتريل}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N} \longrightarrow \text{4-cyanocyclohexene (HC=CH, CH}_2\text{, CHCN, CH}_2\text{, CH}_2\text{)}$$

(تفاعل ديلز – ألدر)

(د) heat (electrocyclic reaction) ← HBr ← Br

سيكلوبيوتين

مسألة ٩ – ٣٢ اكتب التراكيب المستوية للمشتقات الحلقية المتكونة فى التفاعلات التالية ، ثم اذكر صفاتها الكيميائية الفراغية

(أ) ٣ – سيكلوهكسينول + $KMnO_4$ المائية المخففة ←

(ب) ٣ – سيكلوهكسينول + HCO_3H ثم H_2O ←

(ج) (R,R) – ترانس – ١،٢ – ثنائى بروموسيكلوبروبان + Br_2 ضوء ←

(د) ميزو – سس – ١،٢ – ثنائى بروموسيكلوبروبان + Br_2 ضوء ←

(هـ) ١ – مثيل سيكلوهكسين + HBr (فوق أكسيد) ← (إضافة متضادة)

• (أ) HO OH OH H H H + HO H H H HO OH

راسيمى ميزو

(ب) H OH H HO H OH + HO H H H HO OH

راسيمى ميزو

(ج) Br H H Br H + Br H Br H Br H

سس – ترانس نشيط ضوئياً ، R

عديم النشاط الضوئى

(د) Br Br H Br H H Br + Br Br Br H H H + Br Br Br H H Br + Br Br Br H H Br

سس – ترانس جميعاً سس راسيمى

عديمة النشاط الضوئى

(لاحظ أنه فى غياب الحوافز الكيرالية ، تعطى المادة المتفاعلة عديمة النشاط الضوئى نواتج عديمة النشاط الضوئى كذلك)

(هـ) H H H_3C Br

سس ، راسيمى (أريثرو) .

مسألة ٩ – ٣٣ استخدم سيكلوهكسانول وأى كواشف غير عضوية ، لتخليق (أ) ترانس – ١،٢ – ثنائى برومو سيكلوهكسان ، (ب) سس – ١،٢ – ثنائى برومو سيكلوهكسان ، (ج) ترانس – ١،٢ – سيكلوهكسان دايول .

• (أ) OH $\xrightarrow[H_2SO_4,\ 140\ °C]{-H_2O}$ $\xrightarrow{Br_2}$ Br Br

سيكلوهكسانول سيكلوهكسين ترانس – ١،٢ – ثنائى بروموسيكلوهكسان

(ب) انظر مسألة ٩ – ٣٢ (هـ) .

$\xrightarrow[\text{alc. KOH}]{-HBr}$ $\xrightarrow[\text{peroxide}]{HBr}$

H Br — Br H — Br — Br Br

١ – بروموسيكلوهكسين سس – ٢,١ – ثنائى بروموسيكلوهكسان

(جـ)

$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ HCO_3H}$

HO OH

سيكلوهكسين ترانس – ٢,١ – سيكلوهكسان دايول

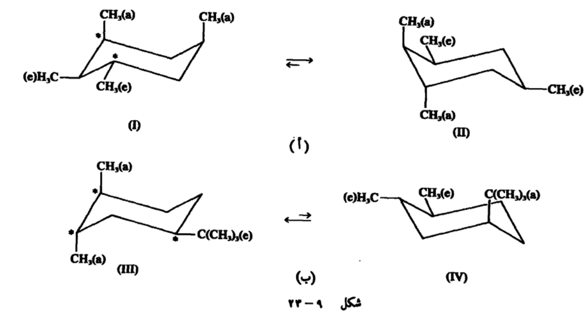
مسألة ٩ – ٣٤ إذا أخذنا فى الاعتبار مركبى السيكلوهكسان :

CH_3, H_3C, CH_3, CH_3 — H_3C, $C(CH_3)_3$, CH_3

(A) (B)

(أ) وضح ما إذا كانت هذه المركبات كيرالية ، ثم ارسم أشكال المقعد الفراغية الممكنة ؛ (ب) اشرح أى من هذه الأشكال هو الأكثر ثباتاً .

(أ) كلا المركبين كيرال . وتوضح المراكز الكيرالية بترقيمها بنجمة فى شكل ٩ – ٢٣ . ولتعيين الأشكال الفراغية (e) ، (a) يجب أن يؤخذ فى الاعتبار أزواج من المجموعات ، ومثال ذلك ٢,١ – سس هو (ea) وهكذا .
(انظر مسألة ٩ – ١٦) .



شكل ٩ – ٢٣

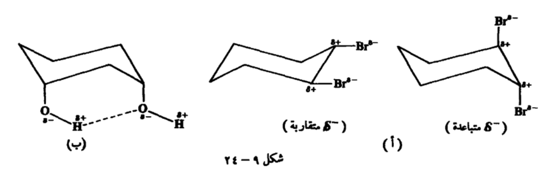
(ب) كما هو موضح فى شكل ٩ –٢٣ (أ) ، يوجد بكل من الأشكال الفراغية I ، II للمركب A ، مجموعتا ميثيل فى وضع (a) ومجموعتا ميثيل فى وضع (e) . وتوجد مجموعتا الميثيل (a) فى الشكل الفراغى I على نفس الجانب من الحلقة وهى تقع تحت التأثير الرأسى – ٣،١ – CH_3/CH_3 الشديد . ويعتبر الشكل الفراغى II هو الأكثر ثباتاً ، لأن مجموعتى الميثيل (a) فيه ، توجد أن على جانبين متضادين من الحلقة ، ولا يسببان توتراً فراغياً كبيراً .

والتوتر الفراغى فى مركب B ، الناشىء من مجموعتى الميثيل (a) ومن مجموعة البيوتيل الثلاثى (e) فى الشكل الفراغى III ، أقل من التوتر الناشىء من مجموعة بيوتيل ثلاثى واحدة فى وضع (a) واثنان من مجموعات الميثيل (e) كما فى حالة الشكل الفراغى IV ، وبذلك يكون IV أقل ثباتاً .

مسألة ٩ – ٣٥ كيف تعلل الاختلافات الظاهرية فى المواد التالية ، التى تكون أشكالها الفراغية المشتملة على مجموعتين رأسيتين ، أكثر ثباتاً من تلك التى تشتمل على مجموعتين استوائيتين : (أ) ترانس – ٢،١ – ثنائى برومو – سيكلوهكسان ، فى المذيبات اللاقطبية ، يوجد بنسبة ٥٠٪ على هيئة الشكل الفراغى (aa) ، ولكن الشكل الفراغى (ee) يعتبر هو المفضل فى المذيبات القطبية . (ب) سس – ٣،١ – سيكلوهكسان دايول فى رابع كلوريد الكربون ، كما يتبين من قياسات الأشعة تحت الحمراء ، يوجد فى الشكل الفراغى (aa) .

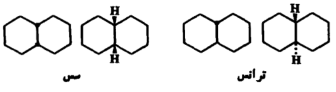
●(أ) تتسبب ذرتا البروم الاستوائيتان فى حدوث بعض تنافر القطب – قطب ، وهى تميل إلى تقليل ثبات الشكل الفراغى (ee) . ومع ذلك فإن جزيئات المذيب القطبية تحيط بذرات البروم ، وتقلل بذلك من تأثير الأقطاب الثنائية ، ويصبح الشكل الفراغى(ee) هو المفضل من الوجهة الفراغية وهو السائد . انظر شكل ٩ – ٢٤ (أ) .

(ب) تؤدى الرابطة الهيدروجينية إلى ثبات مجموعتى OH ، (aa) وهى تعوض كثيراً من الأثر المقلل للثبات الناتج عن تأثير – ٣،١ .



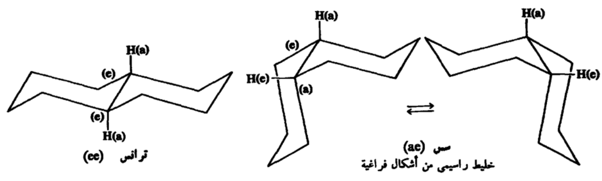
شكل ٩ – ٢٤

مسألة ٩ – ٣٦ يشتمل الديكالين $C_{10}H_{18}$ ، على حلقتى سيكلوهكسان مندمجتين ، تشتركان فيما بينهما فى ذرتى كربون (جانب مشترك) . وللديكالين أيسومرات سس ، وترانس ، وهى تختلف فى هيئتها حول هاتين الذرتين المشتركتين كما هو موضح فيما يلى . ارسم الأشكال الفراغية للصيغ التركيبية .



● يمكن اعتبار إحدى الحلقتين كأنها مستبدل – ٢،١ بالنسبة للحلقة الأخرى . وفى حالة أيسومر الترانس ، لايوجد إلا الشكل الفراغى (ee) الجامد المسموح به تركيبياً ، وكما يتضح فى شكل ٩ – ٢٥ ، تشير الروابط الرأسية ١٨٠° بعيداً عن بعضها ، ولا يمكن تكوين

معبر بأربع ذرات فقط من الكربون لاستكمال الحلقة الثانية . واندماج الحلقتين فى وضع سس عبارة عن (ea) . ويمكن للروابط أن تلتوى لتعكس أوضاع (a) ، (e) ممايسمح بتكوين أشكال فراغية أنانتيومرية .



شكل ٩ ـ ٢٥

مسألة ٩ ـ ٣٧ : فسر الحقائق التالية على ضوء تركيب السكلوبروبان (أ) ذرات الهيدروجين فى السيكلوبروبان أكثر حمضية من مثيلاتها فى البروبان ، (ب) ذرة الكلور فى كلوروسيكلوبروبان أقل نشاطاً تجاه استبدالات S_N2 ، S_N1 عن ذرة الكلور فى $CH_3CHClCH_3$.

• (أ) روابط C—H الخارجية فى السيكلوبروبان بها صفة s أكثر من الألكان . وكلما زادت صفة s فى رابطة C—H زادت حمضية ذرة الهيدروجين . (ب) رابطة C—Cl فى الكلوروسيكلوبروبان بها أيضاً صفة s أكثر مما يقلل من نشاط ذرة الكلور . تذكر أن كلوريدات الفاينيل خاملة فى تفاعلات S_N2 ، S_N1 ، وتكون طاقة الأيون R^+ المتكون أثناء تفاعل S_N1 عالية جداً ، وذلك لأن ذرة الكربون عليها أن تستخدم أورتبالات sp^2 المهجنة التى تحتاج إلى زاوية رابطة قدرها ١٢٠° . ويكون توتر الزاوية لأيون R^+ أكبر قدراً (١٢٠° إلى ٦٠°) من مثيله فى حالة السيكلوبروبان (١٠٩° إلى ٦٠°) .

مسألة ٩ ـ ٣٨ : استخدم اختبارات كية وكيفية التميز بين (أ) سيكلوهكسان وسيكلوهكسين و ٣,١ ـ سيكلوهكسادايين ، (ب) سيكلوبروبان ، وبروبين .

• (أ) لايزيل السيكلوهكسان لون البروم فى رابع كلوريد الكربون . وامتصاص الهيدروجين المقاس كياً ، هو ٢ مول بالنسبة لمول واحد من الدايين ، ومول إلى مول فى حالة السيكلوالكين .

(ب) يشبه السيكلوبروبان الألكينات والألكاينات ، ولكنه يختلف عن السيكلوالكانات الأخرى فى إزالته للون البروم ببطء ، وكذلك فى إضافته للهيدروجين ، وتفاعله بسهولة مع حمض الكبريتيك ومع ذلك فهو يشبه السيكلوالكانات الأخرى ، ويختلف عن المركبات ذات الروابط المتعددة فى أنه لايزيل لون برمنجنات البوتاسيوم المائية .

مسألة ٩ ـ ٣٩ : بعكس مايمكن توقعه فيما يتعلق بتجاور المجموعات الضخمة ، فإن حرارة احتراق سس ـ ٣,١ ـ ثنائى مثيل سيكلوبيوتان أقل من مثيلتها بالنسبة لأيسومر الترانس ، فسر ذلك .

• بما أن حرارة احتراق أيسومر السس هى الأصغر ، فإنه يعتبر أكثر ثباتاً . وعلى ضوء الأشكال الفراغية (انظر مسألة ٩ ـ ١٥ (ب)) ، يكون لأيسومر سس ـ ٣,١ ـ شكلان فراغيان ، أحدهما (ee) وهو الأكثر ثباتاً ، وثانيهما (aa) وهو الأقل ثباتاً . ولايوجد إلا شكل فراغى واحد لأيسومر ترانس ـ ٣,١ ـ وهو (ea) ، وسس (ee) أكثر ثباتاً من ترانس (ea) .

مسألة ٩ ـ ٤٠ : ما الذى تستنتجه خاصاً بالكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز ـ ألدر من شكل ٩ ـ ٢٦ .

● يحتفظ الناتج ، وهو سيكلوهكسين بالكيمياء الفراغية للداييونفيل . وتتمشى هذه الحقيقة مع الميكانيكية المباشرة ذات الخطوة الواحدة .

trans *trans*

cis *cis*

شكل ٩ ـ ٢٦

مسألة ٩ ـ ٤١ : (أ) اذكر تركيب الناتج الرئيسى A ، وصيغته C_5H_8 الذى يتكون عند نزع الماء من سيكلو ـ بيوتيل ميثانول ، وعند هدرجته ، يتحول A إلى سيكلوبنتان . (ب) قدم ميكانيكية لهذا التفاعل .

●(أ) مركب A هو السيكلوبنتين الذى يعطى السيكلوبنتان عند هدرجته .

(ب)

$$\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[-H_2O]{+H^+} \text{C}_4\text{H}_7\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9^+ \xrightarrow{-H^+} \text{C}_5\text{H}_8$$

يهاجر أحد جوانب الحلقة محولا أيون $R\overset{+}{C}H_2$ الذى يحتوى على حلقة رباعية متوترة ، إلى أيون آخر أكثر ثباتاً R_2CH^+ ، يحتوى على حلقة خماسية خالية من التوتر .

الفصل العاشر

البنزين والأروماتية

١٠ — ١ مقدمة

البنزين C_6H_6 هو النموذج الأول للمركبات الأروماتية ، وهى مركبات غير مشبعة لا تبدى إلا درجة قليلة من النشاط وصيغة البنزين المسماة بتركيب كيكولا 'Kekulé' (١٨٦٥) .

لها ناتج واحد فقط من المستبدل الأحادى (C_6H_5Y) ، وذلك لأن جميع ذرات الهيدروجين الست متكافئة . وهنــاك ثلاثة من المستبدلات الثنائية للبنزين ، وهى الأيسومرات الموضعية ، ١,٢ — ، ١,٣ — ، ١,٤ — ، وتعرف باسم أورثو ، وميتا ، وبارا على الترتيب .

١,٢ — أو أورثو (*o*-)   ١,٣ — أو ميتا (*m*-)   ١,٤ أو بارا (*p*-)

مسألة ١٠ — ١ البنزين جزىء مستوى ، وزويا الروابط فيه ١٢٠° ، وجميع روابط الكربون الست C—C لها نفس الطول ١٣٩ pm ، فهل البنزين هو نفسه ١,٣,٥ — سيكلو هكساترايين .

• لا . فأطوال الروابط فى ١,٣,٥ — سيكلوهكساترايين يجب أن تتغير بالتبادل من ١٥٤ pm بالنسبة للرابطة الأحادية ، إلى ١٣٢ pm بالنسبة للرابطة الثنائية . أما روابط الكربون C—C فى البنزين فهى وسط بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية .

مسألة ١٠ — ٢ (أ) كيف يمكن أن توضح حرارات المدرجة التالية (ΔH_h ، $kJmol^{-1}$) ، أن البنزين ليس الترايين العادى ١,٣,٥ — سيكلوهكساترايين ؟ سيكلوهكسين = — ١١٩,٦ ؛ ١,٤ — سيكلوهسادايين = —٢٣٩,٢ ، ١,٣ — سيكلوهكسادايين = — ٢٣١,٧ والبنزين = — ٢٠٨,٤ . (ب) احسب طاقة الرنين (الازدواج) للبنزين .

• عند حساب العمود الأول فى جدول ١٠ — ١ ، نفترض أنه فى غياب التأثير المشترك للأوربيتالات ، فإن كل رابطة ثنائية يجب أن تساهم بمقدار — ١١٩٫٦ $kJ\ mol^{-1}$ فى حرارة المدرجة الكلية للمركب ΔH_h ، وذلك لأن هذا المقدار هو ΔH_h للرابطة الثنائية المنعزلة (فى السيكلوهكسين) . وإذا وجد أى فارق بين هذه القيمة المحسوبة ΔH_h وبين القيمة المشاهدة ، فإن هذا الفارق يكون طاقة الازدواج (الرنين) (ص ٣٠) . وبما أن ΔH_h لمركب ١،٣ — سيكلو هكسادايين تقل بمقدار ٧٫٥ $kJ\ mol^{-1}$ عن مثيلتها لمركب ١،٤ — سيكلوهكسادايين ، فإن الازدواج يؤدى إلى ثبات أيسومر — ١،٣ .

جدول ١٠ — ١

	ΔH_h/k J mol^{-1} المحسوبة	ΔH_h/ k J mol^{-1} المشاهدة	طاقة الرنين (الازدواج) k J mol^{-1}
سيكلوهكسين + H_2 ⟵ سيكلوهكسان		١١٩٫٦—	
١،٤ — سيكلوهكسادايين + $2H_2$ ⟵	٢ (—١١٩٫٦) = — ٢٣٩٫٢	٢٣٩٫٢—	صفر
١،٣سيكلوهكسادايين + $2H_2$ ⟵	٢ (— ١١٩٫٦) = — ٢٣٩٫٢	٢٣١٫٧—	٧٫٥
بنزين + $3H_2$ ⟵	٣ (— ١١٩٫٦) = — ٣٥٨٫٨	٢٠٨٫٤ —	١٥٠٫٤

(أ) يجب أن يسلك ١،٣،٥ — سيكلوهكساترايين مسلك الترايين النموذجى ، وتكون حرارة احتراقه ΔH_h = — ٣٥٨٫٨ . وبما أن حرارة الاحتراق المشاهدة للبنزين هى — ٢٠٨٫٤ $kJ\ mol^{-1}$ فإن البنزين ليس ١،٣،٥ — سيكلوهكساترايين ، وفى حقيقة الأمر ، هذا المركب الأخير ليس له وجود .

(ب) أنظر جدول ١٠ — ١

مسألة ١٠ — ٣ (أ) استخدم حرارات الاحتراق المبينة فى مسألة ١٠ — ٢ للهدرجة الكاملة لكل من السيكلوهكسين ، و ١،٣ — سيكلوهكسادايين ، والبنزين ، فى حساب ΔH_h لإضافة جزىء واحد من الهيدروجين إلى (i) ١،٣ — سيكلوهكسادايين ، (ii) بنزين .

(ب) ما الذى تستنتجه من هذه القيم بالنسبة لمعدل إضافة مول واحد من الهيدروجين إلى هذه المركبات الثلاثة ؟ (ليس من الضرورى أن تتعلق ΔH لأى خطوة فى تفاعل ما مع $\Delta H^{‡}$ لهذه الخطوة ، ومع هذا فإنه فى هذه الحالات التى نحن بصددها ، تتعلق ΔH التفاعل مباشرة مع $\Delta H^{‡}$. (جـ) هل يمكن عزل سيكلوهكسادايين وسيكلوهكسين بالمدرجة المتحكم فيها البنزين ؟

• تكتب معادلات التفاعل بطريقة تسمح بأن يعطى حاصل جمعها الجبرى ، المادة المتفاعلة والنواتج والاثنائى المطلوبة .

(أ) (i) اجمع التفاعلين (١) ، (٢) :

(١) سيكلوهكسان $- H_2 \longrightarrow$ سيكلوهكسين $\Delta H = + ١١٩,٦ \ kJ\,mol^{-1}$

(٢) ٣,١ – سيكلوهكسادايين $+ 2H_2 \longrightarrow$ سيكلوهكسان $\Delta H_h = - ٢٣١,٧ \ kJ\,mol^{-1}$

---

(٣) ٣,١ – سيكلوهكسادايين $+ H_2 \longrightarrow$ سيكلوهكسين $\Delta H_h = - ١١٢,١ \ kJ\,mol^{-1}$

لاحظ أن تفاعل (١) يشمل نزع الهيدروجين (عكس الهدرجة) وتكون فيه علامة ΔH موجبة .

(ii) اجمع التفاعلين التاليين :

سيكلوهكسان $- 2H_2 \longrightarrow$ ٣,١ – سيكلوهكسادايين $\Delta H = + ٢٣١,٧ \ kJ\,mol^{-1}$

بنزين $+ 3H_2 \longrightarrow$ سيكلوهكسان $\Delta H_h = - ٢٠٨,٤ \ kJ\,mol^{-1}$

بنزين $+ H_2 \longrightarrow$ ٣,١ – سيكلوهكسادايين $\Delta H_h = + ٢٣,٣ \ kJ\,mol^{-1}$

(ب) التفاعل ذو القيمة السالبة الأعلى لحرارة الهدرجة ΔH_h هو التفاعل الأكثر طرداً للحرارة ، وهو فى هذه الحالة أيضاً يكون أسرعها فى المعدل . ويمكن ترتيب السهولة التى يضاف بها مول واحد من الهيدروجين كما يلى :

سيكلوهكسين (– ١١٩,٦) > ٣,١ – سيكلوهكسادايين (– ١١٢,١) ≫ البنزين (+ ٢٣,٣)

(جـ) لا . عندما يتحول جزىء واحد من البنزين إلى الدايين ، يستمر اختزال الدايين بواسطة جزيئين آخرين من الهيدروجين حتى يتحول إلى السيكلوهكسان ، قبل أن تتفاعل بقية جزيئات البنزين الأخرى . وإذا تفاعل مول واحد من كل من البنزين والهيدروجين فإن الناتج يتكون من $\frac{1}{3}$ مول من السيكلوهكسان ، و $\frac{2}{3}$ مول من البنزين غير المتفاعل .

مسألة ١٠ – ٤ حرارة احتراق البنزين المشاهدة (ΔH_c) هى – ٣٣٠١,٦ $kJ\,mol^{-1}$ ويمكن حساب القيم النظرية للبنزين بإضافة القيم التى تساهم بها كل رابطة ، والتى نحصل عليها عملياً من المركبات الأخرى، وهذه القيم هى ($kJ\,mol^{-1}$) – ٤٩٢,٥ للرابطة C=C، – ٢٠٦,٣ للرابطة C—C ، – ٢٢٥,٩ للرابطة C—H . استخدم هذه البيانات لحساب حرارة احتراق البنزين ، ثم بين الفرق بين هذه القيمة ، والقيمة التجريبية . قارن هذا الفارق بالفرق الناتج من حرارة الهدرجة .

• تحسب مساهمة كل رابطة ، ثم تجمع بالنسبة للجزىء

٦ روابط C—H = ٦ (−٢٢٥,٩) = −١٣٥٥,٤ $kJ\ mol^{-1}$

٣ روابط C—C = ٣ (−٢٠٦,٣) = −٦١٨,٩ $kJ\ mol^{-1}$

٣ روابط C=C = ٣ (−٤٩٢,٥) = −١٤٧٧,٥ $kJ\ mol^{-1}$

ΔH_c المحسوبة للبنزين = حاصل الجمع = −٣٤٥١,٨ $kJ\ mol^{-1}$

القيمة التجريبية = −٣٣٠١,٦ $kJ\ mol^{-1}$

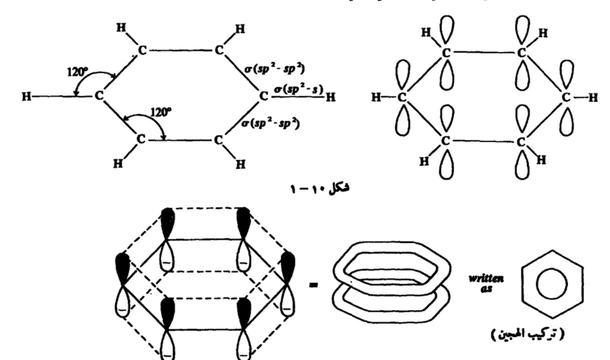
الفــرق = −١٥٠,٢ $kJ\ mol^{-1}$

وهذا الفرق هو طاقة الرنين للبنزين . ويتم الحصول على نفس القيمة من ΔH_h (مسألة ١٠ — ٢) .

مسألة ١٠ — ٥ كيف يمكن تفسير تركيب البنزين بواسطة (أ) الرنين ، (ب) صورة الأوربتالات (جـ) نظرية الأوربتال الجزيئى ؟

•(أ) البنزين هجين من شكلين متكافئين فى الطاقة (كيكيولا) يختلفان فقط فى مواضع الروابط الثنائية :

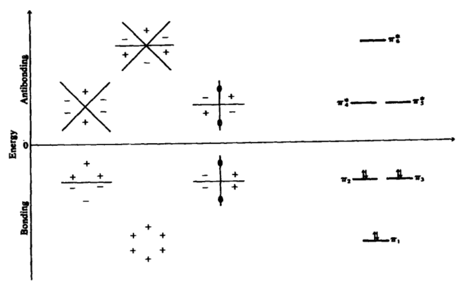
(ب) كل ذرة كربون عبارة عن ذرة مهجنة sp^2 وترتبط بروابط سيجما بذرتى كربون وبذرة هيدروجين واحدة (شكل ١٠ — ١)، وتكون روابط سيجما هذه هيكل الجزىء . ويتبقى لكل ذرة كربون الكترون واحد فى أوربتال p المتعامد على مستوى الحلقة . وتتداخل أوربتالات p بالتساوى مع كل من أوربتالى p المجاورين لتكون نظام π مواز الحلقة ، ويشغل حيزاً فوقها وتحتها (شكل ١٠ — ٢) . وترتبط الكترونات p الستة فى نظام π مع كل ذرات الكربون الست ، وتصبح بذلك غير محددة المكان ، مما يفسر الثبات الكبير وطاقة الرنين الكبيرة لحلقات الأروماتية .



شكل ١٠ — ١

شكل ١٠ — ٢

(جـ) تتفاعل أوربتالات p الذرية الستة المذكورة فى جزء (ب) لتكون ستة أوربتالات π جزيئية ، وهى موضحة فى شكل ١٠ — ٣ الذى يعطى العلامات للفصوص العليا (قارن شكل ٨ — ٣ البيوتادايين) . وبما أن جزىء البنزين حلقى الشكل ، فإن الموجات الثابتة التى تمثل السحابات الألكترونية تكون حلقية هى الأخرى ويصبح لها مستويات فراغ (عقدة) موضحة على هيئة خطوط ، بدلا من نقط فراغ . أنظر مسألة ٩ — ٢٦ لبيان أهمية العلامة 0 . وتملأ الكترونات p الستة أوربتالات الارتباط الجزيئية الثلاث ، مما يفسر ثبات البنزين .



شكل ١٠ — ٣

والخواص غير العادية للبنزين ، والتى تعرف فى مجموعها باسم الخواص الأوروماتية هى :

١ — الثبات الحرارى :

٢ — تفاعلات الاستبدال بدلا من تفاعلات الإضافة مع الكواشف القطبية مثل HNO_3 ، H_2SO_4 ، Br_2 . وفى هذه التفاعلات يتم الاحتفاظ بالحلقة المشبعة كما هى .

٣ — مقاومة الأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المائية أو حمض النتريك وبجميع عوامل الأكسدة الأخرى فيما عدا المواد المؤكسدة القوية .

٤ — تعطى طيفاً للرنين النووى المغناطيسى فريداً فى نوعه (أنظر ص ٢٥٠) .

١٠ — ٢ الأوروماتية وقاعدة هوكل AROMATICITY AND HUCKEL'S RULE

تنص قاعدة هوكل (١٩٣١) للأروماتية على أنه إذا كان عدد ألكترونات π يساوى ٢ + ٤ ن ، حيث ن تساوى صفر أو عدداً صحيحاً ، فإن النظام يكون أروماتياً . وتنطبق هذه القاعدة على مركبات الكربون أحادية الحلقة ، التى يكون لذرات الكربون فيها القدرة على تهجين sp^2 لتوفر أوربتال p لتكوين ارتباط π الممتد . وتمتد هذه القاعدة كذلك لتشمل المركبات غير متجانسة الحلقة غير المشبعة ، وكذلك المركبات ذات الحلقات المندمجة ولابد أن تقع جميع الذرات المساهمة فى ارتباط π على نفس المستوى ، كما أن هذا النظام قد يكون أحد الأيونات .

وأعداد الألكترونات التى تتمشى مع قاعدة هوكل هى ٢ (ن = صفر) ، ٦ (ن = ١) ، ١٠ (ن = ٢) ، ١٤ (ن = ٣) ، ١٨ (ن = ٤) وهكذا ، والبنزين به ستة الكترونات .

مسألة ١٠ — ٦ فسر الأروماتية المشاهدة فى : (أ) أنيون ١,٣ — سيكلوبنتادايينايل ، وليس ١,٣ — سيكلوبنتادايين ، (ب) كاتيون ١,٣,٥ — سيكلوهبتاترايينايل ، وليس ١,٣,٥ — سيكلوهبتاترايين ، (جـ) كاتيون سيكلوبروبينايل ، (د) المركبات غير متجانسة الحلقة ، البيرول والفيوران والبيريدين .

•(أ) ١,٣ — سيكلوبنتادايين به ذرة كربون مهجنة sp^3 مما يجعل التداخل الحلقى لأوربتالات p غير ممكن . وعند إزالة H^+ من هذه الذرة ، يتبقى كربانيون تكون فيه ذرة الكربون مهجنة sp^2 ، وبها أوربيتال p يستطيع أن يتداخل ليعطى نظام π حلقى . وعند إضافة الكترونات π الأربعة من الرابطتين الثنائيتين إلى الألكترونين غير المرتبطين ، يكون المجموع ستة الكترونات π ويصبح الأنيون أروماتيا .

H H sp^3 + B: ⟶ B:H⁺ + sp^2 H or H

أنيون سيكلوبنتادايينايل

(ب) بالرغم من أن الترايين به ستة ألكترونات p من ثلاث روابط ثنائية ، إلا أن وجود ذرة الكربون الوحيدة المهجنة sp^3 يمنع التداخل الحلقى لأوربتالات p .

sp^3 H Br ⟶ Br⁻ + H sp^2 or

كاتيون سيكلوهبتاترايينايل

ويسمح تكوين أيون الكربونيوم ، كما هو موضح أعلاه ، بحدوث التداخل الحلقى لأوربتالات p مع كل ذرة كربون ، وفى وجود ستة ألكترونات π ، يصبح الكاتيون أروماتياً .

(جـ) كاتيون السيكلوبروبينايل به الكترونى π ، و ن = صفر .

H H X⁻ = X⁻ H

ملح

وتتصف الأيونات فى أجزاء (أ) ، (ب) ، (جـ) بأنها نشيطة ، ولكنها أكثر ثباتاً من الأيونات اللاحلقية المقابلة لها فى التركيب .

(د) تمتد قاعدة هوكل إلى المركبات الحلقية غير المتجانسة كما يلى :

بيريدين (٦ الكترونات π ، ولايشترك زوج الألكترونات غير المرتبط على ذرة N في تداخل π)

فيوران (٦ الكترونات π ، ولايشترك إلا الكترونان من O في نظام π)

بيرول (٦ الكترونات π ، ويساهم الكترونان غير مرتبطين من N في تداخل نظام π)

لاحظ أن جزيئات ثنائية القطبية تنشأ من البيرول والفيوران ، وذلك بسبب عدم تحديد مكان بعض الكترونات الذرات المخالفة .

١٠ — ٣ مضادات الأروماتية

يطلق على الأصناف الحلقية المستوية المحتوية على روابط ثنائية مزدوجة ، والأقل ثباتاً من الأصناف اللاحلقية غير المشبعة المقابلة لها ، اسم **مضادات الأروماتية** 'antiaromatics' وقد يتوافر في هذه المركبات العدد المناسب من الألكترونات ، ٤ ن من الكترونات π ، مثل ١,٣ — سيكلوبيوتادايين (ن = ١) ، والذي يمكن أن نكتب له تركيبين مساهمين متكافئين ، ولكنه جزيء غير ثابت ومضاد للأروماتية . ويتضح من ذلك أن القدرة على كتابة التراكيب المساهمة المتكافئة ، لا تكفي وحدها للتنبؤ بالثبات .

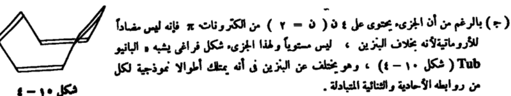
مسألة ١٠ — ٧ سيكلواوكتاترايين (C_8H_8) ، بخلاف البنزين ، مركب غير أروماتي ، وهو يزيل لون كلا من محاليل برمنجنات البوتاسيوم المائية المخففة ، والبروم في رابع كلوريد الكربون ، وتبلغ حرارة احتراقه المعينة تجريبياً — ٤٥٨١,٥ $kJ\ mol^{-1}$ (أ) استخدم قاعدة هوكل لتفسير الفرق في الخواص الكيميائية بين كل من C_8H_8 والبنزين (ب) استخدم البيانات الكيميائية الحرارية المذكورة في مسألة ١٠ — ٤ في حساب طاقة الرنين . (جـ) قارن أطوال الروابط ، وشكل المركب مع ما يقابلها في البنزين .

●(أ) المركب C_8H_8 به ثمانية الكترونات بدلا من ستة ، وبما أنه غير أروماتي ، فهو يدخل في تفاعلات الإضافة .

(ب) حرارة الاحتراق المحسوبة هي :

ثماني روابط C—H = ٨ (−٢٢٥,٩)	= — ١٨٠٧,٢	$kJ\ mol^{-1}$
أربع روابط C—C = ٤ (−٢٠٦,٣)	= — ٨٢٥,٢	$kJ\ mol^{-1}$
أربع روابط C=C = ٤ (−٤٩٢,٥)	= — ١٩٧٠,٠	$kJ\ mol^{-1}$
المجموع	= — ٤٦٠٢,٤	$kJ\ mol^{-1}$

والفرق بين — (٤٦٠٢,٤ ، — ٤٥٨١,٥) وقدرة ٢٠,٩ $kJmol^{-1}$ ، يمثل قيمة صغيرة لطاقة الرنين لاتسمح بالأروماتية .



(جـ) بالرغم من أن الجزيء يحتوي على ٤ ن (ن = ٢) من الكترونات π فإنه ليس مضاداً للأروماتية لأنه بخلاف البنزين ، ليس مستوياً ولهذا الجزيء شكل فراغي يشبه « البانيو Tub (شكل ١٠ — ٤) ، وهو يختلف عن البنزين في أنه يمتلك أطوالا نموذجية لكل من روابطه الأحادية والثنائية المتبادلة .

شكل ١٠ — ٤

مسألة ١٠ — ٨ المركب الأزرق الداكن المسمى أزولين ($C_{10}H_8$) به حلقتان من خمس وسبع ذرات مندمجتان معاً خلال ذرتي كربون متجاورتين . وهذا المركب أروماتي وله عزم ازدواج محسوس قيمته ١,٠ D . فسر ذلك .

• يمكن كتابة الأزولين على أنه يتكون من حلقتي سيكلوبنتادايين وسيكلوهيبتاترايين مندمجتين معاً ، ولكن كلا منهما على حدة ليست أروماتية . ومع ذلك فإن بعض تراكيبه المساهمة في الرنين ، تحتوى على أنيون سيكلوبنتادايينايل ، وكاتيون سيكلوهيبتاترايينايل مندمجين معاً ، مما يفسر خواصه الأروماتية وعزم الازدواج ١,٠ D .

or

مسألة ١٠ — ٩ استنتج تركيب المركبات التالية التي لاتذوب في المذيبات غير القطبية ولكنها تذوب في المذيبات القطبية ، ثم فسر ثباتها : (أ) مركب أحمر يتكون بتفاعل ٢ مول من $Ag\ BF_4$ مع واحد مول من ١,٢,٣,٤ — رباعي فنيل — ٣,٤ — ثنائي برومو سيكلوبيوت — ١ — إين . (ب) مركب ثابت يتكون من تفاعل ٢ مول من البوتاسيوم مع واحد مول من ١,٣,٥,٧ — سيكلواوكتا تترايين دون تصاعد الهيدروجين .

• تبين الخواص المتعلقة بالذوبان أن هذه المركبات عبارة عن أملاح . ويبين ثبات الأيونات العضوية المتكونة ، أنها تتمشى مع قاعدة هوكل ، وأنها أروماتية .

(أ) يتم انتزاع اثنين من Br^- بواسطة اثنين من أيونات الفضة Ag^+ لتكوين جزيئين من AgBr وثنائي كاتيون رباعي فنيل ، سيكلوبيوتينايل .

Ph, Ph, Ph, Ph, Br, Br + 2AgBF$_4$ ⟶ [Ph, Ph, Ph, Ph, 2+] $2BF_4^-$ + 2AgBr

كاتيون أروماتي (ن = صفر)

(ب) بما أن ذرة البوتاسيوم ·K تتصرف كعامل اختزال قوى ولم يتصاعد الهيدروجين ،فيعنى ذلك أن ذرتي بوتاسيوم تقومان بتوفير الكترونين لتكوين ثنائي كاتيون سيكلوأوكتاترايينايل (شكل ١٠ — ٥) . وتحتوى هذه الحلقة المستوية ذات الروابط غير المشبعة المزدوجة ، على عشرة الكترونات ، وهى بذلك تتمشى مع قاعدة هوكل (ن = ٢) ، وتصبح أروماتية .



شكل ١٠ — ٥

١٠ — ٤ التسمية

هناك بعض الأسماء الشائعة مثل الطولين ($C_6H_5CH_3$) ، والزايلين ($C_6H_4(CH_3)_2$) ، والفينول (C_6H_5OH) ، والأنيلين ($C_6H_5NH_2$) ، والبنزالدهيد (C_6H_5CHO) ، وحمض البنزويك (C_6H_5COOH) ، وحمض بنزين سلفونيك ($C_6H_5SO_3H$) ، وستايرين ($C_6H_5CH=CH_2$) ، والميثيلين ($1,3,5\text{-}(CH_3)_3C_6H_3$) .

وتجمع الأسماء المشتقة ، بين اسم المستبدل على هيئة مقطع يسبق كلمة البنزين . ومن أمثلة ذلك نتروبنزين ($C_6H_5NO_2$) ، وأثيل بنزين ($C_6H_5CH_2CH_3$) ، وفلوروبنزين (C_6H_5F) .

وهناك بعض مجموعات الأريل ($Ar-$) ، مثل C_6H_5- (فنيل) ، $p-CH_3C_6H_4$ (بارا — طوليل) ، $(CH_3)_2C_6H_3$ (زايليل) ، وبعض مجموعات الآرالكيل مثل $C_6H_5CH_2-$ (بنزيل) ، $C_6H_5C_1H-$ (بنزال) ، $C_6H_5C\equiv$ (بنزو) $(C_6H_5)_2CH-$ (بنزهدريل) ، $(C_6H_5)_3C-$ (تريتيل) .

ويكون ترتيب التناقص فى الأولوية للمستبدلات الشائعة كما يلى : $COOH$ ، SO_3H ، CHO ، CN ، $C=O$، OH، NH_2، R، NO_2، Xأما بالنسبة لمستبدلات البنزين الثنائية التى توجد بها مجموعة تعطى اسماً شائعاً ، فنستخدم أورثو ($o-$) وميتا ($m-$) ، وبارا ($p-$) لتعيين موضع المجموعة الثانية . وفيما عدا ذلك ، يتم تعيين مواقع المجموعات باستخدام أقل عدد من الأرقام .

مسألة ١٠ — ١٠ اذكر أسماء المركبات التالية :

(أ) [حلقة بنزين عليها COOH و NH_2 فى وضع بارا] (ب) [حلقة بنزين عليها SO_3H و NO_2 فى وضع ميتا] (جـ) [حلقة بنزين عليها $CH(CH_3)_2$ و OH فى وضع ميتا] (د) [حلقة بنزين عليها COOH و Br و NO_2 و HO]

● (أ) حمض بارا — أمينوبنزويك . (ب) حمض ميتا — نتروبنزين سلفونيك . (جـ) ميتا — أيسوبروبيل فينول .
(د) حمض ٢ — برومو — ٣ — نترو — ٥ — هيدروكسى بنزويك .

مسألة ١٠ — ١١ اذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) ٢،٤،٦ — ثلاثى برومو انيلين ، (ب) حمض ميتا — طولوين سلفونيك ، (جـ) بارا — بروموبنزال بروميد ، (د) ثنائى — أورثو — طوليل ميثان (هـ) كلوريد التريتيل .

(أ) [حلقة بنزين عليها NH_2 و Br و Br و Br] (ب) [حلقة بنزين عليها SO_3H و CH_3] (جـ) [حلقة بنزين عليها $CHBr_2$ و Br]

(د) [حلقتا بنزين عليهما H_3C و CH_3 يربطهما CH_2] (هـ) $(C_6H_5)_3C-Cl$

مسألة ١٠ — ١٢ أى من زايلينات يعطى (أ) واحداً ، (ب) اثنين ، (جـ) ثلاثة من مشتقات أحادى البروم ؟ اذكر أسماء هذه المشتقات (لاتستخدم الأرقام فى وجود علامات أورثو وميتا ، وبارا) .

•(أ) تعطى البرومة الأحادية لبارا – زايلين مشتقاً واحداً من أحادى البروم ، وذلك لأن المواضع الأربعة المشار إليها بالحرف *a* ، متكافئة .

CH_3 CH_3 Br $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$

بارا – زايلين ٢ – برومو – ١،٤ – ثنائى مثيل بنزين

(ب) أورثو – زايلين به نوعان من المواضع مرقمة *a* ، *b* .

$\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ +

أورثو – زايلين ٣ – برومو – ١،٢ – ثنائى مثيل بنزين ٤ – برومو – ١،٢ ثنائى مثيل بنزين

(جـ) ميتا – زايلين به ثلاثة أنواع من المواضع *a* ، *b* ، *c* .

$\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ + +

ميتا – زايلين ٢ – برومو – ١،٣ – ثنائى مثيل بنزين ٥ – برومو – ١،٣ – ثنائى مثيل بنزين ٤ – برومو – ١،٣ – ثنائى مثيل بنزين

مسألة ١٠ – ١٣ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء كل أيسومرات (أ) نترو انيلين ، (ب) ثلاثى برومو بنزين ، (جـ) أحماض ثنائى أمينوبنزويك (د) ثلاثى برومو كلوروبنزين .

•(أ)

NH_2 NO_2

بارا – نتروانيلين ميتا – نتروانيلين أورثو – نتروانيلين

(ب) (الحروف الموضحة تستعمل فى جزء (د)) .

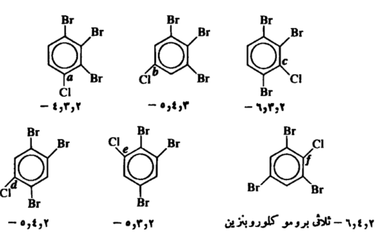
١،٣،٥ – ثلاثى برومو بنزين   ١،٢،٤ –   ١،٢،٣ –

(جـ) يمكن اشتقاق ستة أيسومرات من حمض ثنائى أمينوبنزويك عند إدخال مجموعة الكربوكسيل COOH فى كل من أورثو – ، وميتا – ، وبارا – ثنائى أمينوبنزين .

٣،٤ –   ٢،٣ –   ٢،٥ –

حمض ٣،٥ – ثنائى امينوبنزويك   ٢،٤ –   ٢،٦ –

(د) انظر جزء (ب) لبيان المواضع المختلفة التى يمكن كلورتها (كلورة أحادية) فى مركبات ثلاثى برومو بنزين الثلاثة .



٢،٣،٦ –   ٣،٤،٥ –   ٢،٣،٤ –

٢،٤،٦ – ثلاثى برومو كلوروبنزين   ٢،٣،٥ –   ٢،٤،٥ –

مسألة ١٠ – ١٤ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء كل الأيسومرات المحتملة المتكونة من (أ) الكلورة الأحادية لمركب بارا – نتروطولوين ، (ب) سلفنة أورثو – كلوروبرومو بنزين (إدخال مجموعة SO_3H) ، (جـ) – نيترة مركب ميتا برومو طولوين (إدخال مجموعة NO_2)

* تستخدم الحروف لبيان المواضع المختلفة فى المواد المتفاعلة .

(أ)

$$p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \longrightarrow 2\text{-}Cl\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}C_6H_3CH_3 + 3\text{-}Cl\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}C_6H_3CH_3$$

٣ — كلورو — ٤ — نترو طولوين ، ٢ — كلورو — ٤ — نتروطولوين

(ب)

$$1\text{-}Br\text{-}2\text{-}Cl\text{-}C_6H_4 \longrightarrow$$

حمض ٢ — بروم — ٣ — كلورو — بنزين سلفونيك + حمض ٣ — برومو — ٤ — كلورو بنزين سلفونيك + حمض ٣ — كلورو — ٤ — برومو بنزين سلفونيك + حمض ٢ — كلورو — ٣ — برومو بنزين سلفونيك

(جـ)

$$2\text{-}Br\text{-}C_6H_4CH_3 \longrightarrow$$

٣ — برومو — ٤ — نترو طولوين + ٣ — برومو — ٥ — نترو طولوين + ٥ — برومو — ٢ — نترو طولوين + ٢ — نترو — ٣ — برومو — طولوين

مسألة ١٠ — ١٥ اذكر تركيب الكيلات البنزين التى تعطى الأعداد المبينة من المشتقات أحادية الاستبدال . (أ) ١ أو ٢ أو ٣ من أيسومرات أحادى اليودو المشتقة من C_8H_{10} ، (ب) ١ أو ٢ أو ٣ أو ٤ من أيسومرات أحادى الفلورو المشتقة من C_9H_{12} .

• يتم تعيين المواضع المتكافئة فى الحلقة فى أيسومرات الكيلات البنزين بواسطة الحروف a ، b . . . . .

(أ) تحتاج نواة البنزين إلى ست ذرات من الكربون ، ويتبقى ذرتان من الكربون متصلتان بالحلقة ، وهما يظهران إما على هيئة مجموعتى مثيل ، وإما على هيئة مجموعة أثيل — CH_3CH_2 . ويوجد أربعة من الكيلات البنزين صيغتها C_8H_{10} كما هو موضح فى جدول ١٠ — ٢ .

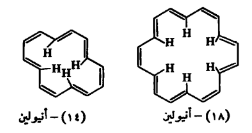
(ب) تتصل هنا ثلاث ذرات من الكربون بالحلقة ، إما على هيئة مجموعة بروبيل n-Pr أو i-Pr ، وإما على هيئة مجموعة أثيل Et ومجموعة مثيل Me ، أو على هيئة ثلاث مجموعات مثيل . انظر جدول ١٠ — ٣ .

مسألة ١٠ — ١٦ استخدم تفاعل ديلز — ألدر فى تخليق حمض البنزويك C_6H_5COOH

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow \text{cyclohexene-COOH} \xrightarrow[Pt]{heat} C_6H_5COOH + 2H_2$$

يؤدى ثبات حلقة البنزين إلى تفضيل نزع الهيدروجين (الخطوة الثانية) . ويمكن استخدام الكبريت S أو السلينيوم Se بدلا من البلاتين Pt ، ويكون H_2S أو H_2Se هما النواتج فى هذه الحالة .

مسألة ١٠ — ١٧ قام سوندهايمر "Sondheimer" بتخليق متسلسلة من البولى الكينات الحلقية المزدوجة ذات الأهمية الخاصة ، وأسماها n — أنيولينات '$[n]$– annulenes' ، حيث تمثل n عدد ذرات الكربون فى الحلقة .



(١٨) — أنيولين (١٤) — أنيولين

فسر ملاحظاته التالية (أ) أن (١٨) — أنيولين أروماتى إلى حد ما ، فى حين أن (١٦) — ، (٢٠) — أنيولين ليسا كذلك ؛ (ب) أن (١٨) — أنيولين أكثر ثباتاً من (١٤) — أنيولين .

• (أ) يحتوى (١٨) — أنيولين الأروماتى إلى حد ما ، على ٢ + ٤ ن (ن = ٤) من الكترونات π فى حين يوجد ٤ ن فقط من الكترونات π فى المركبات اللا أروماتية غير المستوية (١٦) — ، (٢٠) — أنيولين .

(ب) مركب (١٤) — أنيولين به بعض التوتر ، لأن ذرات الهيدروجين تزدحم فى وسط الحلقة ، ويؤدى هذا التوتر الفراغى إلى منع تكوين شكل فراغى مستو ، مما يقلل من الأروماتية .

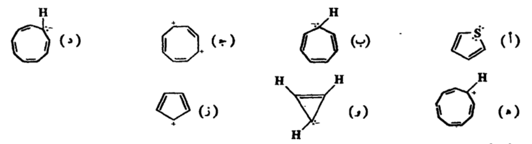
جدول ١٠ — ٢

الأيسومر	بارا — زايلين (CH_3 ؛ a، a، a، a ؛ CH_3)	أورثو — زايلين (CH_3، CH_3 ؛ a، a ؛ b، b)	ميتا — زايلين (CH_3 ؛ a، c ؛ b ؛ a ؛ CH_3)	إثيل بنزين (CH_2CH_3 ؛ a، a ؛ b، b ؛ c)
عدد مشتقات أحادى اليود	١	٢	٣	٣

جدول ١٠ ــ ٣

الأيسومر	$CH_2CH_2CH_3$ a a b b c ع ــ	$CH(CH_3)_2$ a a b b c أيسو ــ	CH_2CH_3 a a b b CH_3 بارا	CH_2CH_3 CH_3 d c b a أورثو
عدد مشتقات أحادى الفلورو	٣	٣	٢	٤
الأيسومر	CH_2CH_3 d a c b CH_3 ميتا	CH_3 CH_3 a b a CH_3 ١,٢,٣	CH_3 CH_3 c b a CH_3 ١,٢,٤	CH_3 a a H_3C a CH_3 ١,٣,٥
عدد مشتقات أحادى الفلورو	٤	٢	٣	١

مسألة ١٠ ــ ١٨ استخدم قاعدة هوكل لبيان ما إذا كانت الأصناف المستوية التالية أروماتية أو مضادة للأروماتية :

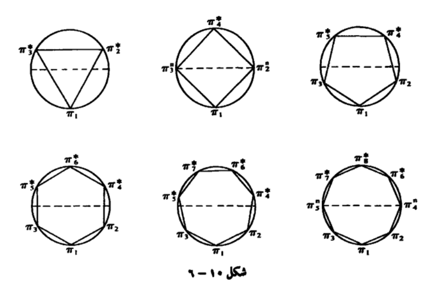


• (أ) أروماتى . هناك الكترونى π من كل من C=C ، والكترونين من زوج الألكترونات على ذرة الكبريت ، وهى تصنع معاً السداسية الأروماتية . (ب) مضاد للأروماتية . يوجد به ٤ ن (ن = ٢) من الكترونات π . (جـ) أروماتى . به ستة الكترونات π . (د) أروماتى . به ١٠ الكترونات π ، ويتفق هذا الأنيون مع قاعدة (٢ + ٤ ن) (ن = ٢) . (هـ) مضاد للأروماتية يحتوى الكاتيون على ٤ ن (ن = ٢) من الكترونات π . (و) ، (ز) مضادان للأروماتية ، وكلاهما به ٤ ن (ن = ١) من الكترونات π .

مسائل إضافية

مسألة ١٠ — ١٩ يمكن تعيين الطاقات النسبية للأوربتالات الجزيئية للبولينات الحلقية المزدوجة بالطريقة البسيطة التالية ، بدلا من استخدام المستويات الفراغية كما فى مسألة ١٠ — ٥ (جـ) . ارسم شكلا منتظم الأضلاع داخل دائرة ، بحيث تكون إحدى قمه فى قاع الدائرة ، ويكون العدد الكلى للقمم مساوياً لعدد الأوربتالات الجزيئية . ويتناسب ارتفاع القمة مع طاقة الأوربتال الجزيئى المقترن بها ، وتكون القمم التى تقع أسفل قطر الدائرة الأفقى أوربتالات ارتباط π ، فى حين تكون تلك التى تقع أعلاه ، أوربتالات π^* مضادة للارتباط ، أما تلك التى تقع على هذا القطر فهى أوربتالات π^n لا ارتباطية . طبق هذه الطريقة على الأنظمة التى تحتوى على ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧ ، ٨ ذرات من الكربون ، ثم عين صفة الأوربتالات الجزيئية .

• انظر شكل ١٠ — ٦



شكل ١٠ — ٦

مسألة ١٠ — ٢٠ فسر الأروماتية وضد الأروماتية ، على ضوء مستويات طاقة الأوربتالات الجزيئية .

• تظهر الأروماتية عندما تمتلىء كل الأوربتالات الجزيئية الارتباطية ، بينما تكون الأوربتالات الجزيئية اللا ارتباطية ، إن وجدت ، إما خالية وإما ممتلئة تماماً . وتتبع قاعدة هوكل من هذه المتطلبات . ويعتبر الصنف مضاداً للأروماتية إذا كانت به الكترونات فى الأوربتالات الجزيئية المضادة للارتباط ، أو إذا كانت أوربتالاته الجزيئية الارتباطية أو اللا ارتباطية نصف مليئة ، وبشرط أن يكون مستوياً .

مسألة ١٠ — ٢١ خطط جدولا يبين التركيب وعدد الكترونات π ، ومستويات الطاقة لأوربتالات π الجزيئية ، التى تبين توزيع الألكترونات ، ثم اذكر أروماتية كل من :

(أ) كاتيون سيكلوبروبينايل (ب) أنيون سيكلوبروبينايل
(جـ) سيكلوبيوتادايين (د) ثنائى كاتيون سيكلوبيوتادايينايل
(هـ) أنيون سيكلو بنتادايينايل (و) كاتيون سيكلوبنتادايينايل
(ز) البنزين (ح) أنيون سيكلوهبتاترايينايل
(ط) سيكلوأوكتاترايين (ك) ثنائى أنيون سيكلو أوكتاترايينايل

• انظر جدول ١٠ — ٤ . (من المفهوم أن ذرات الهيدروجين ترتبط بكل ذرة كربون ثنائية الرابطة) .

جدول ١٠ — ٤

	التركيب	عدد الكترونات π	أوربتالات π الجزيئية	الأروماتية
(أ)	H +	٢	π_3^*, π_2^* ; π_1 ⇅	أروماتي
(ب)	H −	٤	π_3^* ↑, π_2^* ↑ ; π_1 ⇅	مضاد للأروماتية
(جـ)		٤	π_4^* ; π_3^* ↑, π_2^* ↑ ; π_1 ⇅	مضاد للأروماتية
(د)	+ H, + H	٢	π_4^* ; π_3^*, π_2^* ; π_1 ⇅	أروماتي
(هـ)	H −	٦	π_5^*, π_4^* ; π_3 ⇅, π_2 ⇅ ; π_1 ⇅	أروماتي
(و)	+ H	٤	π_5^*, π_4^* ; π_3 ↑, π_2 ↑ ; π_1 ⇅	مضاد للأروماتية
(ز)		٦	π_6^* ; π_5^*, π_4^* ; π_3 ⇅, π_2 ⇅ ; π_1 ⇅	أروماتي
(ح)	− H	٨	π_7^*, π_6^* ; π_5^* ↑, π_4^* ↑ ; π_3 ⇅, π_2 ⇅ ; π_1 ⇅	مضاد للأروماتية
(ط)		٨	π_8^* ; π_7^*, π_6^* ; π_5^* ↑, π_4^* ↑ ; π_3 ⇅, π_2 ⇅ ; π_1 ⇅	لا أروماتي+ (غير مستو)
(ك)	$[\ ]^{2-}$	١٠	π_8^* ; π_7^*, π_6^* ; π_5^* ⇅, π_4^* ⇅ ; π_3 ⇅, π_2 ⇅ ; π_1 ⇅	أروماتي

+ لو أنه كان مستوياً لكان مضاداً للأروماتية ، ولتجنب ذلك يصبح (ط) غير مستو .

الفصل الحادى عشر

الاستبدال الاروماتى . الارينات

Aromatic Substitution. Arenes

١١ – ١ الاستبدال الأروماتى بواسطة الألكتروليات (أحماض لويس E^+ أو E) :

الميكانيكية :

$$\text{C}_6\text{H}_6 + E^+ \xrightarrow{\text{step (1)}} \text{C}_6\text{H}_6E^+ \text{ (sp}^3\text{ C)} \xrightarrow[\text{step (2)}]{:B^-\text{ (or B)}} \text{C}_6\text{H}_5E + \text{H:B or (H:B)}^+$$

بنزين — حمض لويس — أيون بنزينونيوم (حمض برونستد قوى) — بنزين مستبدل

أو

$$C_6H_6 + E^+ \longrightarrow \left[C_6H_5\begin{matrix} E \\ H \end{matrix} \right]^+ \xrightarrow[\text{or B}]{:B^-} C_6H_5E + B{:}H \text{ or } B{:}H^+$$

مسألة ١١ – ١ فسر الثبات النسبى لأيون البنزينونيوم بواسطة (أ) نظرية الرنين ، (ب) عدم تحديد مكان الشحنة (لا مركزية الشحنة) .

• (أ)

أشكال مساهمة

لاحظ أن الشحنة الموجبة تقع على ذرة الكربون أورثو، وبارا بالنسبة لذرة الكربون المهجنة sp^3 ، وهى التى ترتبط مع E^+ .

(ب) أيون البنزينونيوم نوع من الكاتيون الأليلى (انظر مسألة ٨ – ١٢) ، وذرات الكربون الخمس الباقية التى تستخدم الأوربتال المهجن sp^2 ، لكل منها أوربتال p قادر على التداخل جانبياً ليعطى تركيب π غير محدد المكان كما هومبين

تركيب غير محدد (هجين)

وتبين $\delta+$ المواضع التى توجد بها الشحنة الموجبة فى المهجين .

مسألة ١١ — ٢ اذكر المعادلات التى توضح تكون E^+ بالنسبة لكل من الاستبدالات الأروماتية الألكتروفيلية فى جدول ١١ — ١ ، ثم وضح ماهية كل من B^- أو B (يمكن اشتراك عدة قواعد) . فى التفاعل (جـ) ، الألكتروفيل عبارة عن جزئ E .

• (أ) $X_2 + FeX_3 \longrightarrow X^+ (E^+) + FeX_4^- (B^-)$ (forms $HX + FeX_3$)

(ب) $H_2SO_4 + HONO_2 \longrightarrow HSO_4^- (B^-) + H_2\overset{+}{O}NO_2 \longrightarrow H_2O + NO_2^+ (E^+)$

(جـ) $2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^- (B^-) + SO_3 (E)$

$$C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow \overset{+}{C}_6H_5\begin{matrix} H \\ SO_3^- (B^-) \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5SO_3H$$

جدول ١١ — ١

التفاعل	الكاشف	الحافز	الناتج
(أ) الهلجنة	X_2 (X = Cl, Br)	FeX_3 (from Fe + X_2)	ArCl, ArBr
(ب) النيترة	HNO_3	H_2SO_4	$ArNO_2$
(جـ) السلفنة	H_2SO_4 أو $H_2S_2O_7$	لا يوجد	$ArSO_3H$
(د) ألكلة فريدل — كرافتس	RX, $ArCH_2X$	$AlCl_3$	Ar—R, Ar—CH_2Ar
	ROH	HF, H_2SO_4 or BF_3	Ar—R
	RCH=CH (H H)	H_3PO_4 or HF	Ar—CH(CH_3)—R
(هـ) أسيلة فريدل — كرافتس	RCOCl	$AlCl_3$	Ar—C(=O)—R
(و) الثلية (التفاعل مع مشتق الثاليوم)	$Tl(OCOCF_3)_3$	CF_3COOH	$ArTl(OCOCF_3)_2$

(د)

$$RX + AlX_3 \longrightarrow R^+ (E^+) + AlX_4^- (B^-) \quad \text{(forms } HAlX_4)$$

$$ROH + HF \longrightarrow R^+ (E^+) + H_2O (B) + F^- (B^-)$$

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + H_3PO_4 \longrightarrow -\overset{+}{C}-CH (E^+) + H_2PO_4^- (B^-)$$

(هـ)

$$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow \underbrace{R\overset{+}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow RC\equiv\overset{+}{O}:}_{\text{أيون أوكسى كربونيوم}} (E^+) + AlCl_4^- (B^-)$$

(و)

$$Tl(OCOCF_3)_3 \xrightarrow{CF_3COOH} \overset{+}{Tl}(OCOCF_3)_2 (E^+) + \bar{O}COCF_3 (B^-)$$

مسألة ١١ — ٣ كيف يثبت عملياً غياب تأثير النظير الأولى ، أن الخطوة الأولى فى تفاعل الاستبدال الأروماتى الألكتروفيل هى المحددة لمعدل التفاعل ؟

• تنكسر رابطة C—H أسرع مما تنكسر رابطة C—D . ويلاحظ هذا الفرق فى المعدل (تأثير النظير k_H/k_D) فقط ، إذا كسرت الرابطة C—H (أو C—D) فى الخطوة المحددة للمعدل . وإذا لم يكن هناك فارق ملحوظ ، كما فى حالة أغلب الاستبدالات الأروماتية الألكتروفيلية ، فإن كسر الرابطة C—H يجب أن يحدث فى خطوة سريعة (فى هذه الحالة الخطوة الثانية) . وعلى هذا الأساس ، تكون الخطوة الأولى التى لا تتضمن كسر الرابطة C—H هى الخطوة المحددة للتفاعل . وتقتضى هذه الخطوة البطيئة فقدان الأروماتية ، فى حين أن الخطوة الثانية السريعة تعيد تلك الأروماتية .

مسألة ١١ ــ ٤ كيف تتولد E^+ وما هى القاعدة فى التفاعلات التالية ؟ (أ) نيترة المواد الأروماتية النشيطة بحمض النتريك فقط . (ب) الكلورة باستخدام HOCl فى وجود HCl كحافز . (جـ) إدخال مجموعة النتروزو (NO) فى المركبات الأروماتية النشيطة بواسطة حمض النتروز HONO فى وجود حمض قوى . (ء) الديترة بواسطة DCl .

• (أ)

$$HNO_3 + H{-}O{-}NO_2 \longrightarrow NO_3^- + \left[H{-}\overset{H}{\underset{+}{O}}{-}NO_2\right] \longrightarrow H_2O\ (Base) + \overset{+}{N}O_2\ (E^+)$$

غير ثابت — أيون نترونيوم

(ب)

$$H^+ + H{-}O{-}Cl \longrightarrow H{-}\overset{H}{\underset{+}{O}}{-}Cl \longrightarrow H_2O\ (Base) + Cl^+\ (E^+)$$

(جـ)

$$H{-}O{-}N{=}O + H^+ \longrightarrow H{-}\overset{H}{\overset{+}{O}}{-}N{=}O \longrightarrow H_2O\ (Base) + NO^+\ (E^+)$$

أيون نتروزونيوم

(د) ينتقل D^+ إلى البنزين بواسطة DCl . القاعدة هى Cl^- .

$$\underset{Base_1}{C_6H_6} + \underset{Acid_2}{DCl} \longrightarrow \underset{Acid_1}{\left[C_6H_5\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{D}\right]^+} + \underset{Base_2}{Cl^-} \longrightarrow C_6H_5D + HCl$$

مسألة ١١ ــ ٥ أسيتات الزئبقيك

$$Hg(O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3)_2$$

مركب تساهمى ، وهى تتفاعل مع البنزين فى وجود H^+ (من $HClO_4$) لتعطى

$$C_6H_5HgO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

(تفاعل زئبقة) . (أ) اقترح ميكانيكية لهذا الاستبدال الألكتروفيل . (ب) تأثير النظير لهذا التفاعل محسوس وقيمته ٦ . فسر ذلك على ضوء ميكانيكية التفاعل .

• (أ)

$$CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}OHgO\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{H}{\overset{+}{O}}HgO\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}OH + \overset{+}{Hg}O\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_3\ (E^+)$$

$$\overset{+}{Hg}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons \left[C_6H_5\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{HgOCOCH_3}\right]^+ \xrightarrow[slow]{-H^+} C_6H_5HgO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

$Hg(OCOCH_3)_2$ هى القاعدة فى الخطوة الأخيرة

(ب) تعنى القيمة الموجبة لتأثير النظير أن الرابطة C—H تنكسر فى الخطوة المحددة للتفاعل ، وهى الخطوة الثانية فى هذه الحالة .

اثر المجموعات المستبدلة فى التوجيه والتنشيط

لا تتساوى ذرات الهيدروجين الخمس فى مركبات البنزين أحادية الاستبدال C_6H_5G فى فعاليتها . وعندما تدخل مجموعة E فى C_6H_5G ، فنادراً ما نحصل على التوزيع الإحصائى ، وهو ٤٠ ٪ أورثو ، ٤٠ ٪ ميتا ، ٢٠ ٪ بارا – من كل من المستبدلات الثنائية للبنزين . ويحدد المستبدل (أو المستبدلات) (أ) تنسيق المجموعة E (ميتا أو خليط من أورثو وبارا) . (ب) فعالية الحلقة ونشاطها تجاه الاستبدال .

مسألة ١١ – ٦ (أ) أذكر التركيب غير محدد المكان (مسألة ١١ – ١) لأيونات البنزينونيوم الثلاث الناتجة من الحالة الأساسية الشائعة للاستبدال الألكتروفيل ، $C_6H_5G + E^+$. (ب) أذكر أشكال الرنين لأيون بارا بنزينيوم عندما تكون G (i) OH ، (ii) CH_3 . (ج) أى من الأيونات تكون فيها G مرتبطة بذرة كربون موجبة الشحنة ؟ (د) إذا كانت نواتج هذا التفاعل تحدد بالتحكم الكيناتيكى (مسألة ٨ – ٢٠) ، فكيف يمكن استخدام مبدأ هاموند Hammond Principle للتنبؤ بالحصيلة النسبية لكل من *op* (خليط أورثو وبارا) بالنسبة لنواتج الميتا (*m*) ؟ (هـ) على ضوء التأثيرات الألكترونية ، ما هو نوع G الذى يسبب (i) استبدال-*op* ، (ii) استبدال — *m* ؟ (و) صنف G على ضوء تركيبها وأثرها الألكترونى .

• (أ)

(ب) (i) (المساهم الرئيسى لأن جميع الذرات تخضع لقاعدة الثمانيات)

(ii)

(ج) الأورثو والبارا . وهذا هو السبب فى أن G إما توجه – *op* أو توجه — *m* .

(د) يتكون بأكبر كية ذلك الوسيط الذى تكون لحالته الانتقالية أقل إنثالبي ، وذلك نتيجة التحكم الكيناتيكى . وبما أن هذه الخطوة ماصة للحرارة ، فإنه تبعاً لمبدأ هاموند ، يكون الوسيط مشابهاً للحالة الانتقالية . ونقوم بعد ذلك بتقويم الطاقات النسبية للمركبات الوسيطة (*m* ضد *op*) ، ثم نتوقع أن يكون الأيسومر ذو أقل أنثالبي هوأعلاها حصيلة .

(هـ) (i) إذا كانت G مانحة للألكترونات ، فإنها تكون أقدر على تثبيت الوسيط عندما ترتبط مباشرة بذرات الكربون op موجبة الشحنة ، وتوجه مثل هذه المجموعات إلى مواضع op . (ii) عندما تكون G ساحبة للألكترونات ، فإنها تقوم بتقليل ثبات الأيون بصورة كبيرة عندما ترتبط مباشرة بذرات الكربون op موجبة الشحنة . وهى لا تقلل من الثبات كثيراً عندما تكون مرتبطة بموضع الميتا ، ولهذا فهى توجه إلى مواضع الميتا . ومثل هذه المجموعات تلك التى ترتبط بحلقة البنزين بذرة عليها شحنة موجبة كاملة مثل $—N^+R_3$ ، أو بذرة تحمل شحنة موجبة جزئية نتيجة التوزيع غير المتكافئ فى رباط π مثل :

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \qquad -\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N}: \qquad -\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})OH$$

أو نتيجة للارتباط بمجموعات جاذبة للألكترونات . $\rightarrow\overset{\delta+\ \delta-}{CCl_3}$

(و) مانحة للألكترونات (موجهة op–) : (i) وهى التى يتوفر فيها زوج من الألكترونات غير المرتبطة على الذرة المتصلة بالحلقة ، والتى يمكن أن تصبح لا مركزية مع الحلقة بواسطة ارتباط π الممتد .

ومن أمثلتها الأخرى $-\ddot{X}:$ ، $-\ddot{O}-$ ، (الهالوجين) ، $-\ddot{S}-$. (ii) تلك التى لا تمتلك زوجاً من الألكترونات غير المرتبطة ، ولكنها تكون مانحة للألكترونات بالإزاحة أو بفوق الازدواج **hyperconjugation** (غياب رنين الرابطة) مثل مجموعات الألكيل . وفى فوق الازدواج ، تقوم الرابطة سيجما C—H لذرة الكربون فى موضع الفا بالتداخل (لا مركزية) مع أوربتال p الخالى لرابطة ثنائية C═C أو لكربانيون . ولا يغير البروتون الناتج H^+ موضعه .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \longleftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{\underset{|}{C}}\ \ H^+ \quad \text{and}$$

(iii) تلك التى تكون ذرتها المرتبطة مشتركة فى رابطة π غنية بالألكترونات مثل :

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \qquad C_6H_5- \qquad Ar-$$

ساحبة للألكترونات (موجهة – m) : الذرة المرتبطة لا يوجد بها زوج من الألكترونات غير المرتبطة ، ولكنها تحمل بعضاً من الشحنة الموجبة ، مثل :

$$-\overset{+}{N}R_3 \qquad -\overset{+}{N}(=O)O^- \qquad -\overset{2+}{S}(O^-)(O^-)-OH \qquad -\overset{\delta+}{C}F_3 \qquad -\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})- \qquad -\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N}$$

مسألة ١١ – ٧ اشرح ما يلى : (أ) كل المجموعات التى توجه إلى موضع الميتا ، تسبب عدم النشاط . (ب) معظم المجموعات الموجهة إلى مواضع الأورثو والبارا ، تجعل الحلقة أكثر نشاطاً من البنزين نفسه ، وهى بذلك منشطة . (جـ) استثناء من القاعدة ، الهالوجينات موجهة – op ، إلا أنها تسبب عدم النشاط .

• (أ) جميع موجهات – m جاذبة للألكترونات وتسبب عدم ثبات أيون البنزينونيوم المبدئى ، الذى يتكون فى الحالة الإنتقالية ، وتقلل بذلك من معدل التفاعل بالمقارنة بمعدل تفاعل البنزين .

(ب) معظم موجهات — op تعتبر فى النهاية مانحة للألكترونات . وهى تؤدى إلى ثبات أيون البنزينونيوم المبدئى فى الحالة الانتقالية ، وتزيد بذلك من معدل التفاعل بالمقارنة بمعدل تفاعل البنزين . ومثال ذلك قدرة مجموعة $\ddot{O}H$— على منح الألكترونات بتداخل أوربتال p الممتد (الرنين) ، والذى يزيد كثيراً على قدرة مجموعة OH— على سحب الألكترونات بواسطة التأثير الإزاحى .

(جـ) فى حالة الهالوجينات ، بخلاف مجموعة OH ، يتفوق تأثيرها الإزاحى الساحب للألكترونات ، وينبنى على ذلك أن تتسبب الهالوجينات فى عدم النشاط ، وتصبح لأيونات البنزينونيوم الأورثو والميتا والبارا $\Delta H^{\ddagger}$ أعلى من قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ للكاتيون الناتج من البنزين نفسه . ومع ذلك ، فإنه عند الطلب ، تساهم الهالوجينات فى زيادة الكثافة الألكترونية بواسطة ارتباط π الممتد .

(يبين لا مركزية الشحنة الموجبة وامتدادها إلى X) (E/H)C$_6$H$_5$=$\overset{+}{\ddot{X}}$:

ويساعد ذلك على تقليل $\Delta H^{\ddagger}$ للكاتيون الوسيط فى مواضع الاورثو والبارا ، وليس الميتا وبهذا تعتبر الهالوجينات موجهة — op ولكنها تقلل من نشاط الحلقة .

مسألة ١١ — ٨ قارن الأثر المنشط للمجموعات الموجهة — op التالية :

(أ) $-\ddot{O}H$, $-\ddot{O}^{-}$ and $-\ddot{O}C(=O)-CH_3$ (ب) $-\ddot{N}H_2$ and $-\ddot{N}H-C(=O)-CH_3$

فسر الترتيب المقترح

• (أ) ترتيب القدرة على التنشيط هو $-O^{-} > -OH > -OCOCH_3$. ويعتبر أيون الأكسجين $-O^{-}$ ، والذى يحمل شحنة سالبة كاملة ، هو أقدرها على منح الألكترونات ، وبذلك يكون الوسيط غير المشحون كبير الثبات .

(E/H)C$_6$H$_5$=O

أما فى حالة المجموعة $-OCOCH_3$ ، فإن ذرة الكربون فى مجموعة الكربونيل $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ تحمل شحنة موجبة ، وهى تسحب بعضاً من الكثافة الألكترونية من ذرة الأكسجين $-\ddot{O}-$ ، مما يقلل من قدرة هذه الذرة على منح الألكترونات إلى أيون البنزينونيوم .

(ب) الترتيب كما يلى $-NH_2 > -NHCOCH_3$ لنفس الأسباب التى أدت إلى أن تكون OH أكثر قدرة على التنشيط من $-OCOCH_3$.

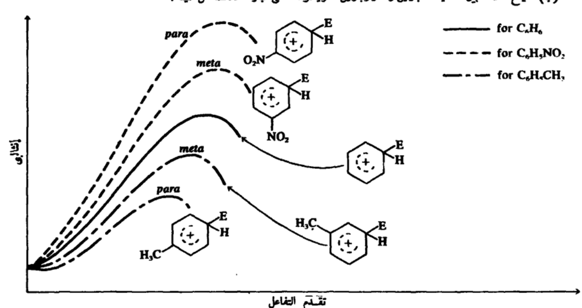
مسألة ١١ — ٩ فسر ما يأتى : (أ) تعطى نيترة المركب $PhC(CH_3)_3$ ، ١٦ ٪ فقط من ناتج الأورثو فى حين يعطى $PhCH_3$ ٥٠ ٪ . (ب) من بين جميع هاليدات الأريل ، يعطى PhF أقل كمية من ناتج الأورثو عند نيترته .

• (أ) تؤدى الإعاقة الفراغية ، التى تكون أكثر وضوحاً فى حالة المجموعة الضخمة $-C(CH_3)_3$ ، إلى منع تكوين أيسومر الاورثو ، وبذلك تزيد من حصيلة أيسومر البارا . (ب) بالرغم من أن X (الهالوجين) تستطيع منح الألكترونات لتثبيت كل من وسيطى الاورثو والبارا ، إلا أن التأثير الإزاحى الساحب للألكترونات يكون محسوس القدر . ويكون التأثير الإزاحى أقوى ما يمكن عند موضعى الأورثو القريبين ، وأضعف ما يكون عند موضع البارا البعيد . وبما أن ذرة الفلور لها أعلى تأثير إزاحى بين الهالوجينات ، فان PhF يعطى أقل نسبة من مستبدل الأورثو .

مسألة ١١ — ١٠ (أ) ارسم منحنيات الإنثالبى — التفاعل ، الخطوة الأولى لهجوم الألكتروفيل على البنزين ، وعلى الطولوين (ميتا وبارا) والنتروبنزين (ميتا وبارا) . افترض أن جميع الحالات الأساسية متساوية فى الطاقة . (ب) أين تقع منحنيات استبدال ميتا وبارا المركب C_6H_5Cl على هذا المنحنى ؟

• (أ) بما أن مجموعة CH_3 مجموعة منشطة فإن المواد الوسيطة والحالات الانتقالية الناتجة من $PhCH_3$ سيكون لها إنثالبى أقل من مثيلاتها فى حالة البنزين ، كما أن وسيط البارا سيكون له إنثالبى أقل من وسيط الميتا . أما فى حالة النتروبنزين ، فان كلا من الحالة الانتقالية والمواد الوسيطة ، سيكون لها إنثالبى أعلى من مثيلاتها فى حالة البنزين ، ويكون إنثالبى الميتا أقل من إنثالبى البارا . انظر شكل ١١ — ١ .

(ب) سيقع كلاهما بين منحنيات البنزين والنتروبنزين ، ويكون منحنى البارا منخفضاً عن الميتا .



شكل ١١ — ١

مسألة ١١ — ١١ (أ) على ضوء مبدأ النشاط — والاختيارية (ص ٦٥) ، فسر حصيلة استبدال ميتا التالية المشاهدة للطولوين مع : البروم فى حمض أسيتيك ٠٫٥ ٪ ؛ حمض النتريك فى حمض أسيتيك ، ٣٫٥ ٪ ؛ CH_3CH_2Br فى $GaBr_3$ ، ٢١ ٪ . (ب) على ضوء التحكم الكيناتيكى ضد التحكم الديناميكى الحرارى ، فسر تأثير الحرارة التالى على توزيع الأيسومرات فى سلفنة الطولوين : عند صفر °م ، ٤٣ ٪ أورثو ، ٥٣ ٪ بارا ، وعند ١٠٠ °م ، ١٣ ٪ أورثو ، ٧٩ ٪ بارا .

• (أ) الألكتروفيل الأكثر نشاطاً هو أقلها اختيارية ، ويعطى أعلى نسبة من أيسومر الميتا . وترتيب النشاط هو :

$$CH_3CH_2^+ > NO_2^+ > Br_2\ (Br^+)$$

(ب) تفاعل السلفنة واحد من تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلية الانعكاسية القليلة ، ولهذا يمكن أن تتكون نواتج كيناتيكية او نواتج ديناميكية حرارية . ويسود الناتج الديناميكى الحرارى عند ١٠٠ °م ، وهو أيسومر البارا ، أما أيسومر الأورثو ، فهو إلى حد ما الناتج المفضل بالتحكم الكيناتيكى عند صفر °م .

مسألة ١١ — ١٢ ارسم التراكيب المساهمة فى الرنين لأيون البنزينونيوم المتكون عند النيترة فى (أ) موضع باراً فى الأنيسول $C_6H_5OCH_3$ ، (ب) موضع أورثو فى الطولوين $C_6H_5CH_3$

• (أ) :ÖCH₃ ... ↔ ... H NO₂

المساهم الرئيسى متبعاً قاعدة الثمانيات

(ب) CH₃ NO₂ H ↔ ... HCH⁺ NO₂ H

تركيب فوق ازدواجى

مسألة ١١ – ١٣ علل السبب فى استخدام النتروبنزين ، وليس البنزين ، كمذيب فى ألكلة فريدل – كرافتس لمركب برومو بنزين .

• البنزين أكثر نشاطاً من برومو بنزين ، وسيدخل على الأغلب فى تفاعل الألكلة . أما النتروبنزين ، فهو لا يدخل فى تفاعل فريدل – كرافتس للألكلة أو للأسيلة ، لأن مجموعة NO_2— مجموعة مثبطة للنشاط قوية .

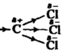
مسألة ١١ – ١٤ تؤدى مجموعة OCH_3— إلى تنشيط مواضع الأورثو والبارا بشكل واضح ، ولكنها تؤدى إلى تثبيط نشاط موضع الميتا بنسبة ضئيلة . وتتسبب مجموعة CH_3— فى تنشيط جميع المواضع خاصة الأورثو والبارا . فسر ذلك .

• مجموعة الميثوكسى OCH_3— مانحة للألكترونات ومنشطة بواسطة ارتباط π الممتد (مسألة ١١ – ٦ (ب) ، ١١ – ١٢ (أ)) إذا كانت مرتبطة بمواضع (*op*) فقط ذات الشحنة الموجبة فى أيون البنزينونيوم ، وهى ساحبة للألكترونات عن طريق الإزاحة ، وهو العامل الذى يؤثر فى موضع الميتا ويسبب عدم نشاطه .

مجموعة CH_3— مانحة للألكترونات عن طريق الإزاحة ، وفوق الازدواج (مسألة ١١ – ٦ (ب) (ii) ، ١١ – ١٢ (ب)) ، وهى تنشط جميع المواضع . ويكون فوق الازدواج مؤثراً فقط فى مواضع الأورثو والبارا ، وهى تصبح بذلك أكثر نشاطاً من موضع الميتا .

مسألة ١١ – ١٥ فسر النسب المئوية لتكوين أيسومرات الميتا فى المركبات التالية (أ) $C_6H_5CH_3$ (٤,٤ ٪) ، $C_6H_5CH_2Cl$ (١٥,٥ ٪) ، $C_6H_5CHCl_2$ (٣٣,٨ ٪) ، $C_6H_5CCl_3$ (٦٤,٦ ٪) ؛ (ب) $C_6H_5N^+(CH_3)_3$ (١٠٠ ٪) ، $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (٨٨ ٪) ، $C_6H_5(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$ (١٩ ٪) .

• (أ) يؤدى استبدال ذرات الهيدروجين فى مجموعة الميثيل CH_3 بذرات الكلور إلى حدوث تغير فى خواصها ، من إزاحة الألكترونات ($CH_3\rightarrow$) إلى سحب الألكترونات .



وبذلك تزداد نسبة أيسومر الميتا .

(ب) المجموعة N^+Me جاذبة قوية للألكترونات عن طريق التأثير الإزاحى ، وهى توجه إلى موضع الميتا . وعند وضع مجموعات CH_2 بين ذرة النتروجين N^+ وبين الحلقة ، يقل التأثير الإزاحى بسرعة ، وتقل تبعاً لذلك نسبة أيسومر الميتا . وعندما تفصل بينهما مجموعتا مثيلين CH_2 ، فإن خاصية إطلاق الألكترونات التى لمجموعة CH_2 المتصلة مباشرة بالحلقة ، تصبح هى السائدة ، وتؤدى إلى توجيه *op*- أساساً .

مسألة ١١ – ١٦ أذكر تفاعل D_2SO_4 فى D_2O ، إن وجد ، مع كل من (أ) الفينول (PhOH) (ب) PhH ، (ج) حمض بنزين سلفونيك .

• (أ) يعطى D_2SO_4 الألكتروفيل D^+ ليكون ٢,٤,٦ – ثلاثى ديوتيروفينول ، وهذا التفاعل سريع نظراً لوجود مجموعة الهيدروكسيل OH المنشطة . ويقل نشاط مواضع الميتا . (ب) يتفاعل البنزين PhH ببطء ليعطى هكساد يوتيروبنزين . (ج) لا يتفاعل حمض السلفونيك ، لأن مجموعة SO_3H – مثبطة قوية النشاط .

مسألة ١١ – ١٧ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج أحادية الاستبدال الرئيسية فى التفاعلات المبينة ، والتى تنتج من مشتقات البنزين التالية ، ثم أكتب بجوار كل منها حرف S (slow = بطىء) أو حرف F (Fast = سريع) لتوضيح ما إذا كان التفاعل أسرع من البنزين أو أكثر منه بطئاً . (أ) البرومة الأحادية لمركب $C_6H_5CF_3$. (ب) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5COOCH_3$ (ج) الكلورة الأحادية لمركب $C_6H_5OCH_3$. (د) السلفنة الاحادية لمركب C_6H_5I . (هـ) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5C_6H_5$. (و) الكلورة الأحادية لمركب C_6H_5CN . (ز) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5NHCOCH_3$. (ح) السلفنة الأحادية لمركب $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$.

• (أ) S — $F_3C-C_6H_4-Br$ (Br فى الموضع ميتا) (ب) S — $CH_3OC(=O)-C_6H_4-NO_2$ (NO_2 فى الموضع ميتا) (ج) F — $CH_3O-C_6H_4-Cl$

(د) S — $I-C_6H_4-SO_3H$ (هـ) F — $C_6H_5-C_6H_4-NO_2$ (و) S — $\overset{\delta-}{N}\equiv\overset{\delta+}{C}-C_6H_4-Cl$ (Cl فى الموضع ميتا)

(ز) F — $CH_3CONH-C_6H_4-NO_2$ (ح) F — $CH_3CH_2CH(CH_3)-C_6H_4-SO_3H$

مسألة ١١ – ١٨ اشرح السبب فى أن بارا – نتروطولوين له عزم ازدواج (D ٤,٤٠) أكبر من بارا – كلورونترو – بنزين (D ٢,٤٠) .

• انظر شكل ١١ – ٢ . See Fig. 11-2.

$CH_3 \rightarrow C_6H_4 \rightarrow NO_2$ $Cl \leftarrow C_6H_4 \rightarrow NO_2$

كلا العزمين فى نفس الاتجاه ويضافان إلى بعضهما

العزوم الفردية فى اتجاهات متضادة و تلغى بعضها بعضاً جزئياً

شكل ١١ – ٢

مسألة ١١ – ١٩ مبتدئاً بالمركب C_6H_6(PhH) أو $PhCH_3$ ، كيف تحضر كل من :

(أ) $p\text{-}ClC_6H_4NO_2$ ، (ب) $m\text{-}ClC_6H_4NO_2$ ، (ج) $p\text{-}O_2NC_6H_4COOH$ ، (د) $m\text{-}O_2NC_6H_4COOH$

• عند تخليق المستبدلات الثنائية البنزين ، فإن المستبدل الأول يحدد موضع المستبدل الثانى الذى يدخل الحلقة ، ولذلك يجب أن يخطط ترتيب إدخال المستبدلات جيداً حتى يمكن الحصول على الأيسومر المطلوب .

(أ) بما أن كلا من المستبدلين فى وضع البارا بالنسبة لبعضهما البعض ، فإنه يلزم إدخال ذرة الكلور الموجهة op– أولا .

$$PhH \xrightarrow[Cl_2]{Fe} PhCl \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

(ب) بما أن كلا المستبدلين فى موضع الميتا ، فيلزم إدخال مجموعة NO_2 الموجهة m– أولا

$$PhH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} PhNO_2 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} m\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

(جـ) تتكون مجموعة الكربوكسيل $COOH$ بأكسدة مجموعة المثيل CH_3 ، وبما أن المركب $p\text{–}O_2NC_6H_4COOH$ به مجموعتان موجهتان – m ، فإنه يجب إدخال مجموعة NO_2 أثناء وجود مجموعة CH_3 الموجهة op– .

$$PhCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 + o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$$

ويفصل عادة أيسومر البارا بسهولة من خليط الأورثو والبارا .

$$p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} p\text{-}O_2NC_6H_4COOH$$

(د) المستبدلان هنا فى موضع الميتا ، ويتم إدخال مجموعتان NO_2 فى وجود مجموعة $COOH$ الموجهة – m .

$$PhCH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} PhCOOH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} m\text{-}O_2NC_6H_4COOH$$

قواعد تعيين النسق فى المستبدلات الثنائية للبنزين :

١ – إذا كانت المجموعتان تقوى كل منهما الأخرى ، فليست هناك مشكلة .

٢ – إذا كانت مجموعتان ، واحدة موجهة – op ، والأخرى موجهة – m ، ولا يعضدان بعضهما ، فإن المجموعة موجهة – op هى التى تتحكم فى النسق (تدخل المجموعة الداخلة أساساً فى موضع أورثو بالنسبة للمجموعة الموجهة – m) .

٣ – عندما تتنافس مجموعة منشطة قوية مع مجموعة منشطة ضعيفة ، فإن المجموعة القوية هى التى تتحكم فى النسق .

٤ – عندما تتنافس مجموعتان منشطتان ، أو مجموعتان مثبطتان النشاط ضعيفتان ، أو مجموعتان منشطتان أو مثبطتان النشاط قويتان ، تتكون كميات وافرة من كل من الأيسومرين ، فليس هناك سوى قدر صغير من الأفضلية .

٥ – يحدث استبدال قليل جداً فى الموضع ذى الإعاقة الفراغية بين مستبدلات ميتا.

مسألة ١١ – ٢٠ بين بالأسهم الموضع أو المواضع التى يزيد فيها احتمال الاستبدال الألكتروفيل فى كل من المركبات التالية . حدد رقم القاعدة أو القواعد المذكورة أعلاه التى تستخدمها فى إجراء توقعاتك .

(أ) ميتا – زايلين ، (ب) بارا – نتروطولوين ، (جـ) ميتا – كلورو نتروبنزين ، (د) بارا – ميثوكسى طولوين ، (هـ) بارا – كلوروطولوين ، (و) ميتا – نتروطولوين ، (ز) أورثو – مثيل فينول (أورثو – كريزول) .

(أ) CH_3 ، CH_3 — قاعدة ١ ؛ very little — CH_3 ، CH_3 — قاعدة ٥

(ب) CH_3 ، NO_2 — قاعدة ١

(جـ) Cl ، NO_2 ، major — قاعدة ٢

(د) OCH_3 (moderate) ، CH_3 (weak) قاعدة ٣

(هـ) Cl (weak) or CH_3 (weak) قاعدة ٤

(و) CH_3 ، NO_2 قاعدة ٢

(ز) OH (strong) ، CH_3 (weak) قاعدة ٣

مسألة ١١ – ٢١ أى من الزايلينات يمكن سلفنته بسهولة ؟

• ميتا – زايلين هو أكثرها نشاطاً ، وتتم سلفنته عند C^4 لأن مجموعتى المثيل CH_3 تقوى كل منهما الأخرى (قاعدة ١ ؛ مسألة ١١ – ٢٠ (أ)) .

مسألة ١١ – ٢٢ اكتب تراكيب الرئيسية النواتج للنيترة الأحادية لكل من (أ) أورثو – كريزول (أورثو – مثيل فينول) (ب) $p–CH_3CONHC_6H_4SO_3H$ ، (جـ) ميتا – سيانو طولوين (ميتا – طوليو نتريل) .

• (أ) OH (strong) ، H_3C (weak) ، NO_2 (ب) $CH_3\overset{O}{C}\overset{H}{N}$ ، NO_2 ، SO_3H (جـ) H_3C ، CN ، NO_2

مسألة ١١ – ٢٣ اعط أرقاماً من للأقل إلى ه للأعلى لبيان النشاط النسبى للبرومة الأحادية فى الحلقة للمجموعات التالية :

(أ) $PhNH_2$ (I) ، $PhNH_3{}^+Cl^-$ (II) ، $PhNHCOCH_3$(III) ، PhCl (IV) ، $PhCOCH_3$(V) .

(ب) $PhCH_3$ (I) ، PhCOOH(II) ، PhH(III) ، PhBr(IV) ، $PhNO_2$(V) .

(جـ) (I) بارا – زايلين ، $p–C_6H_4(COOH)_2$(II) ، PhMe(III) ، $p–CH_3C_6H_4COOH$(IV) ، (V) ميتا – زايلين .

• أنظر جدول ١١ – ٢

جدول ١١ – ٢

	I	II	III	IV	V
(أ)	٥	١	٤	٣	٢
(ب)	٥	٢	٤	٣	١
(جـ)	٤	١	٣	٢	٥

مسألة ١١ – ٢٤ استخدم البنزين PhH والطولوين PhMe ، أو أى كواشف اليفاتية أو غير عضوية لتحضير المركبات التالية بحصيلة معقولة (أ) حمض ميتا – برومو بنزين سلفونيك (ب) حمض ٣ – نترو – ٤ – برومو بنزويك . (جـ) ٣،٤ – ثنائى برومو نتروبنزين ، (د) ٦،٢ – ثنائى برومو – ٤ – نتروطولوين .

• (أ) (يضاف موجه – m أولا) $C_6H_6 \xrightarrow{H_2S_2O_7} C_6H_5SO_3H \xrightarrow[Fe]{Br_2}$ m-$BrC_6H_4SO_3H$

(ب)
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Fe]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} p\text{-}BrC_6H_4COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} Br(NO_2)C_6H_3COOH$$

كان من الممكن أن تعطى نيترة $p\text{-}BrC_6H_4CH_3$ خليطاً من ناتجين بنسبة ٥٠ – ٥٠ ، أحدهما ٢ نترو – ٤ – برومو طولوين ، وهو غير مرغوب فيه . ولكن عندما تسبق الأكسدة عملية النيترة ، تتكون حصيلة ممتازة من الناتج المطلوب .

(جـ) (الناتج الوحيد)
$$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}BrC_6H_4NO_2 \xrightarrow[AlBr_3]{Br_2} 2,5\text{-}Br_2C_6H_3NO_2$$

تعطى النيترة المتبوعة بالبرومة الثنائية ، ٢,٥ – ثنائى برومو نتروبنزين كناتج رئيسى (أنظر قاعدة ٢ ، ص ٢٨٦) .

(د)
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[Fe]{2Br_2} O_2N(Br)_2C_6H_2CH_3$$

مسألة ١١ – ٢٥ المواد الابتدائية العضوية المتيسرة لتحضير أزواج المركبات المذكورة أسفله ، هى PhH ، PhMe ، $PhNO_2$ اختر مركباً من كل زوج يكون تحضيره أكثر تكلفة ، ووضح السبب فى اختيارك . (أ) $p\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$ ، $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$. (ب) ميتا نترو طولوين وباوا – نترو طولوين . (جـ) ٢,٤,٦ – ثلاثى نتروطولوين (TNT) و ١,٣,٥ – ثلاثى نتروبنزين . (د) $m\text{-}C_6H_4Cl_2$ ، $p\text{-}C_6H_4Cl_2$.

(أ) $p\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$. مجموعة NO_2 موجهة – m . ويحضر أيسومر الميتا بسهولة بالنيترة المباشرة لمركب $PhNO_2$. ولايمكن تحضير مركب الباوا مباشرة ، فهو يحتاج إلى طريق دائرى طويل مكلف . (ب) ميتا – نترو طولوين . تعطى نيترة الطولوين أيسومر الباوا . كذلك يعتبر النتروبنزين $PhNO_2$ ذا نشاط ضعيف لايسمح بدخوله فى تفاعل الكلة فى موضع الميتا . (جـ) ١,٣,٥ – ثلاثى نتروبنزين . وجود مجموعتى NO_2 يقلل من نشاط الحلقة إلى حد كبير يصعب معه إدخال مجموعة NO_2 ثالثة . ويتم معادلة هذا القدر من عدم التنشيط إلى حد ما بوجود مجموعة المثيل Me . وبناء على ذلك ، يمكن نيترة الطولوين Ph Me نيترة ثلاثية بسهولة عن PhH . (د) $m\text{-}C_6H_4Cl_2$. ذرة الكلور موجهة – op .

١١ – ٢ الاستبدال النيوكليوفيلى واستبدال الشق الحر

الاستبدال الأروماتى النيوكليوفيلى لذرة الهيدروجين نادر الحدوث . ويشبه أنيون البنزين الوسيط فى الاستبدال الأروماتى النيوكليوفيلى ، أيون البنزينونيوم الوسيط الذى يتكون فى الاستبدال الأروماتى الألكتروفيلى ، وتنتشر الشحنة السالبة على مواضع **الأورثو والباوا** .

أنيون البنزين (H و Nu على الكربون نفسه، وشحنة $\delta-$ على مواضع الأورثو والباوا)

$$:Nu^- + ArH \longrightarrow \left[Ar\begin{matrix} H \\ Nu \end{matrix} \right]^- \xrightarrow[K_3Fe(CN)_6]{O_2\ or} ArNu + H_2O$$

وتقوم المواد المؤكسدة مثل الأكسجين و $K_3Fe(CN)_6$ بتسهيل الخطوة الثانية التى قد تكون محددة التفاعل وذلك بأكسدة $:H^-$ المنفصل ، وهو قاعدة قوية ومجموعة تاركة ضعيفة جدا ، إلى الماء .

وتسرى استبدالات الشق الحر عن طريق وسيط مشابه له صفات الشق الحر المنتشر على مواضيع الأورثو والبارا .



ويمكن تلخيص تأثير المستبدلات على الاستبدالات الأروماتية للشق الحر كما يلى :

١ — المستبدلات تأثير أقل بكثير من تأثيرها على الاستبدال الألكتروفيلى أو النيوكليوفيلى

٢ — كل من المجموعات الساحبة للألكترونات والمجموعات المانحة للألكترونات تزيد من النشاط عند مواضع الأورثو والبارا . ويكون موضع الأورثو هو الأكثر نشاطاً إلى حد ما من موضع البارا ، فيما عدا الحالات التى تحدث فيها الإعاقة الفراغية لوجود المجموعات الضخمة .

مسألة ١١ — ٢٦ كيف تفسر تكون الناتج فى التفاعلات التالية :

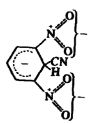
(أ)

$$C_6H_4(NO_2)_2 + :CN^- \longrightarrow C_6H_3(C{\equiv}N)(NO_2)_2 + :H^-$$

(ب)

$$PhN{=}N{-}OCOCH_3 + PhH \xrightarrow{\Delta} Ph{-}Ph + HOOCCH_3 + N_2$$

(أ) CN^- عبارة عن نيوكليوفيل . ويساعد وجود مجموعتى النترو NO_2 على تنشيط الحلقة تجاه الاستبدال النيوكليوفيلى فى مواضع الأورثو والبارا ، وذلك بسحب الكثافة الألكترونية ، ووضع الشحنة على ذرات الأكسجين فى مجموعتى النترو .



وعندما لاتكون هناك إعاقة فراغية ، يكون موضع الأورثو أكثر نشاطاً . وأيون السيانيد CN^- نيوكليوفيل رفيع (دقيق الحجم) ، ودخوله فى موضع الأورثو بين مجموعتى النترو لايقابل أية إعاقة .

(ب) ينقسم المركب $PhN = NOCOCH_3$ انقساماً متجانساً ليعطى $\cdot OCOCH_3 + Ph\cdot + N_2$ ، ثم يحدث التفاعل التالى

$$Ph\cdot + C_6H_6 \longrightarrow \left[C_6H_5 \begin{matrix} H \\ Ph \end{matrix} \right]^{\cdot} \xrightarrow[-H\cdot]{\cdot OCCH_3} C_6H_5Ph + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

١١ — ٣ الارينات ARENES

الأرينات عبارة عن مشتقات البنزين التى تحتوى على سلاسل كربونية جانبية مشبعة أو غير مشبعة . ومن أمثلة ذلك الكيومين أو أيسوبروبيل بنزين $C_6H_5CH(CH_3)_2$ ، وستايرين أو فنيل أثيلين (فنيل إثين) $C_6H_5CH{=}CH_2$

مسألة ١١ – ٢٧ اذكر الأسماء النظامية والأسماء الشائعة كلما أمكن للمركبات التالية :

(أ) $CH(CH_3)_2$ ، CH_3 (ب) CH_3 ، H_3C ، CH_3 (جـ)

(د) $C_6H_5-CH_2-C\equiv C-CH_2-C_6H_5$ (هـ) Ph Ph C=C H H

(أ) بارا – أيسوبروبيل طولوين (بارا – سايمين) . (ب) ١,٣,٥ – ثلاثى مثيل بنزين (مسيتيلين) . (جـ) سيكلوهكسيل بنزين .
(د) ١,٤ – ثنائى فنيل – ٢ – بيوتاين (ثنائى بنزيل أسيتيلين) (هـ) (Z) – ١,٢ – ثنائى فنيل أثيلين (سس – ستلبين) .

مسألة ١١ – ٢٨ اكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) بارا – مثيل ستايرين ، (ب) ميتا – كلورو فنيل أسيتيلين ، (جـ) ١,٣ – ثنائى فنيل – ١,٤ – بنتاداين .

(أ) $CH_3-C_6H_4-CH=CH_2$ (ب) $C\equiv C-H$ ، Cl (جـ) $C_6H_5-CH=CH-CH(C_6H_5)-CH=CH_2$

مسألة ١١ – ٢٩ رتب تبعاً للنقص فى درجات الانصهار ، أيسومرات رباعى مثيل بنزين ، بريهنتين (١,٢,٣,٤) وديورين (١,٢,٤,٥) ، ثم حقق صلاحية هذا الترتيب من جداول درجات الانصهار . •

• كلما كانت جزيئات الأيسومر أكثر تناسقا ، اقتربت هذه الجزيئات وتكدست داخل البللورة ، وارتفعت نقطة انصهار هذا الأيسومر . وترتيب التناقص فى التناسق كما يلى : ديورين > بريهنتين ، ويتفق هذا مع نقط انصهارها وهى + ٨٠° م > – ٦,٥° م .

مسألة ١١ – ٣٠ فسر الملاحظات التالية المتعلقة بتفاعل الألكلة لفريدل – كرافتس . (أ) فى عملية الألكلة الأحادية للبنزين بواسطة RX وفى وجود AlX_3 تستخدم زيادة من البنزين . (ب) تعطى ألكلة الفينول والأنيلين حصيلة ضئيلة . (جـ) باى فنيل Ph—Ph لايمكن تحضيره بالتفاعل التالى :

$$PhH + PhCl \xrightarrow{AlCl_3} Ph{-}Ph + HCl$$

(د) يحدث التفاعل التالى عند درجة الصفر المئوى

$$PhH + 3CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} \text{١,٢,٤ – ثلاثى مثيل بنزين}$$

ولكن عند ١٠٠° م يتم الحصول على ١,٣,٥ – ثلاثى مثيل بنزين (مسيتيلين) . (هـ) يعطى التفاعل التالى :

$$PhH + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} PhCH_2CH_2CH_3 + HCl$$

حصيلة ضئيلة ، بينما يعطى التفاعل الآتى حصيلة جيدة جداً :

$$PhH + CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} PhCH(CH_3)_2 + HCl$$

(أ) الناتج أحادى الألكلة C_6H_5R أكثر نشاطاً من البنزين نفسه ، وذلك لأن مجموعة R مجموعة منشطة ، وهو قد يتفاعل ليعطى $C_6H_4R_2$ وبعض $C_6H_3R_3$. ولمنع تعدد الألكلة تستخدم زيادة من البنزين لزيادة فرصة حدوث الاصطدام بين R^+ و C_6H_6 ، والتقليل من فرص الاصطدام بين R^+ و C_6H_5R .

(ب) تتفاعل مجموعات OH ، NH_2 مع الحافز وتقلل من نشاطه .

(جـ) $PhCl + AlCl_3 \nrightarrow Ph^+ + AlCl_4^-$

الكاتيون R^+ له انثالبى مرتفع جداً ، ولايتكون .

(د) تفاعل الألكلة تفاعل انعكاسى ، وبذلك يعطى الناتج المحكوم كيناتيكياً عند درجة الصفر ، ويعطى الناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية عند ١٠٠°م .

(هـ) الأيونات الوسيطة R^+ ، وخاصة ١° RCH_2^+ ، يمكن أن تدخل فى تفاعلات التعدل . وفى حالة $CH_3CH_2CH_2Cl$ نحصل على

$$CH_3CH_2CH_2^+ \xrightarrow{\sim H^\cdot} CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$

ويكون الناتج الرئيسى هو $PhCH(CH_3)_2$.

مسألة ١١ — ٣١ كيف تحضر $PhCH_2CH_2CH_3$ من البنزين PhH وأى مركب لاحلقى .

• $$PhH + ClCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} PhCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} PhCH_2CH_2CH_3$$

مسألة ١١ — ٣٢ اذكر الصيغة التركيبية واسم ناتج الألكلة فى التفاعلات التالية :

(أ) $C_6H_6 + (CH_3)_2CHCH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

(ب) $C_6H_5CH_3 + (CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow{BF_3}$

(جـ) $C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[100\,°C]{AlCl_3}$

(د) $m\text{-xylene} + (CH_3)_3CCl \xrightarrow[100\,°C]{AlCl_3}$

• (أ)

$$CH_3\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}HCH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2^+ \xrightarrow{\sim H^\cdot} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}CH_3 \xrightarrow{C_6H_6} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}CH_3$$

كحول أيسوبيوتيل — كاتيون أيسوبيوتيل (١°) — كاتيون البيوتيل الثلاثى (٣°) — بيوتيل بنزين ثلاثى

(ب)

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}CH_2OH \xrightarrow{BF_3} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}CH_2^+ \xrightarrow{\sim CH_3} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}CH_2CH_3 \xrightarrow{C_6H_5CH_3} p\text{-}CH_3C_6H_4{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}CH_2CH_3$$

كحول نيوبنتيل — كاتيون النيوبنتيل (١°) — كاتيون البنتيل الثلاثى (٣°) — بارا — بنتيل طولوين الثلاثى

(جـ)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} \left[\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2^+ \\ \downarrow -H^\cdot \\ CH_3CH_2\overset{}{\underset{+}{C}}HCH_3 \end{array}\right] \xrightarrow{C_6H_6} 34\%\ PhCH_2CH_2CH_2CH_3 + 66\%\ C_6H_5{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

كلوريد بيوتيل — ع — ع — بيوتيل بنزين — بيوتيل بنزين ثانوى

(د) (1-methyl-3,5-... : benzene ring bearing CH_3, H_3C, $C(CH_3)_3$)

CH_3 / H_3C / $C(CH_3)_3$

هو الناتج الديناميكى الحرارى ، وبه توتر أقل ، وهو أكثر ثباتاً من الأيسومر الكيناتيكى (المحكوم بالكيناتيكية) الذى يحتوى على مجموعة بيوتيل ثلاثية ضخمة فى موضع الأورثو بالنسبة لمجموعة الميثيل CH_3 .

مسألة ١١ – ٣٣ استخدم انعكاسية تفاعل فريدل – كرافتس للألكلة فى تحضير ١,٢,٣ – ثلاثى مثيل بنزين من الطولوين .

• تؤدى عملية مثيلة الطولوين إلى تكوين أيسومر البارا بصفة رئيسية ، ولذلك يلزم شغل موضع البارا بمجموعة يمكن إزالتها فيما بعد ، وهذه المجموعة هى $-C(CH_3)_3$

$$PhCH_3 \xrightarrow[HF]{(CH_3)_2C{=}CH_2} p\text{-}(CH_3)_3C{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{2CH_3Cl} 1,2,3\text{-}(CH_3)_3\text{-}5\text{-}C(CH_3)_3C_6H_2 \xrightarrow{HF} 1,2,3\text{-}(CH_3)_3C_6H_3 + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

ويحل الألكتروفيل H^+ فى التفاعل مع HF محل $C(CH_3)_3$ الذى يكون $(CH_3)_2\,C = CH_2$.

مسألة ١١ – ٣٤ يتفاعل الطولوين مع البروم والحديد ليعطى خليطاً من ثلاثة من نواتج البرومة الأحادية . وعند تفاعل البروم فى وجود الضوء ، يتم فصل مركب واحد فقط ، وهو أيسومر رابع لنواتج البرومة الأحادية . ماهى هذه النواتج الأربعة ؟ علل تكوين الناتج المعجل بالضوء .

• فى وجود الحديد ، تكون النواتج هى أورثو ، وبارا ، وقليل من ميتا $BrC_6H_4CH_3$. أما فى وجود الضوء ، فإن الناتج يكون بروميد البنزيل $PhCH_2Br$. والتفاعل الأخير ، مثله فى ذلك مثل الملجنة الأليلية (ص ١١٤) ، عبارة عن استبدال الشق الحر :

$$(1)\quad Br_2 \xrightarrow{uv} 2Br\cdot \qquad (2)\quad Br\cdot + PhCH_3 \longrightarrow Ph\dot{C}H_2 + HBr$$

$$(3)\quad Ph\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow PhCH_2Br + Br\cdot$$

والخطوات الثانية والثالثة هى خطوات التوالى .

مسألة ١١ – ٣٥ فسر مايلى :

$$PhCH_2CH(CH_3)_2 + Br_2 \xrightarrow{uv} PhCHBrCH(CH_3)_2$$

حيث يتكون قليل من $PhCH_2CBr(CH_3)_2$ ، أولا يتكون على الإطلاق .

• بالرغم من أن ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بالحلقة (الهيدروجين البنزيل) ، ثانوية ٢° فى هذه الحالة ، إلا أنها أكثر نشاطاً تجاه البروم من ذرات الهيدروجين ٣° . وتستطيع مجموعة الفنيل أن تقوم بتثبيت الشق الحر ، مثلها فى ذلك مثل الرابطة الثنائية فى النظام الأليلى ، وهى تفعل ذلك بمنع الكترونات عن طريق تداخل أوربيتال *p* الممتد .

$$C_6H_5{-}\dot{C}{<} \longleftrightarrow \cdot C_6H_5{=}C{<}$$

مسألة ١١ – ٣٦ عند تشعيع خليط متكافىء جزيئياً من السيكلوهكسان والطولوين والبروم فى CCl_4 ، لايتكون سوى بروميد البنزيل تقريباً . وعند إجراء نفس التفاعل مع الكلور ، يتكون أساساً كلوريدسيكلوهكسيل ، فسر ذلك .

• هذا تفاعل تنافسى ، يقارن فيه نشاط كل من الطولوين والسيكلوهكسان . وتعتبر ذرات البروم .Br أقل نشاطاً وأكثر اختيارية من ذرات الكلور .Cl ولهذا فإن الاختلاف فى نشاط ذرات الهيدروجين هو الذى يقرر نوع الناتج (بنزيل > ٢°) . أما فى وجود .Cl، وهى أكثر نشاطاً وأقل اختيارية ، فإن التفوق الإحصائى للسيكلوهكسان (١٢ ذرة هيدروجين) على الطولوين (٣ ذرات هيدروجين) هو الذى يتحكم فى تكوين الناتج .

مسألة ١١ – ٣٧ أيهما أكثر نشاطاً تجاه هلجنة الشق الحر ، الطولوين أو بارا – زايلين ؟ فسر ذلك .

• يعتمد نشاط البارا – زايلين على معدل تكوين الشق من نوع البنزيل . وتساعد المجموعات التى تطلق الألكترونات مثل CH_3 على ثبات الحالة الانتقالية التى تنتج شق البنزيل على مجموعة المثيل الأخرى ، وبهذا تقلل من $\Delta H^{\ddagger}$ وتزيد من معدل التفاعل .

مسألة ١١ – ٣٨ أذكر تخليقاً لمركب ٢ر٣ – ثنائى مثيل – ٢ر٣ – ثنائى فنيل بيوتان من البنزين والبروبيلين وأى كواشف غير عضوية .

• تناسق هذا الجزىء يجعل من الممكن تحضيره بتفاعل ازدواج ذاتى لمركب ٢ – برومو – ٢ – فنيل بروبان

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HF} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}}{-}H \xrightarrow[uv]{Br_2} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}}{-}Br \xrightarrow[2.\ CuBr]{1.\ Li} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}}{-}\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}}{-}CH_3$$

مسألة ١١ – ٣٩ اشرح السبب فى أن أكسدة الطولوين إلى حمض بنزويك بواسطة $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ ، فى وجود حمض تعطى حصيلة ضعيفة ، فى حين أن نفس الأكسدة لمركب $p{-}O_2NC_6H_4CH_3$ إلى $p{-}O_2NC_6H_4COOH$ تعطى حصيلة وفيرة .

• المادة المؤكسدة تبحث عن ألكترونات ولهذا فهى الكتروفيل ؛ وقد تتخذ الأكسدة مساراً جانبياً وتحطم الحلقة . ويساعد وجود NO_2 على التقليل من نشاط الحلقة تجاه الهجوم الألكتروفيلى ، وبذلك تزيد من ثباتها تجاه أكسدة التحطيم "degradative oxidation" .

مسألة ١١ – ٤٠ اذكر جميع النواتج المحتملة فى التفاعلات التالية ، ثم ضع خطاً تحت الناتج الرئيسى .

(أ) $PhCH_2CHOHCH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$ (ب) $PhCH_2CHBrCH(CH_3)_2 \xrightarrow[KOH]{alc.}$

(ج) $PhCH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow$ (د) $PhCH{=}CHCH_3 + HBr \xrightarrow{peroxide}$

(هـ) $PhCH{=}CHCH{=}CH_2 + Br_2$ (كميات جزيئية متكافئة) $\longrightarrow$

• (أ) $PhCH_2CH = C(CH_3)_2 + \underline{PhCH = CHCH(CH_3)_2}$. ويحتوى الناتج الرئيسى على رابطة ثنائية مزدوجة مع حلقة البنزين ، وبالرغم من أنه الكين ثنائى الاستبدال ، إلا أن الازدواج يجعله أكثر ثباتاً من الناتج الثانوى وهو الكين ثلاثى الاستبدال غير مزدوج .

(ب) مثل جزء (أ) ولنفس الأسباب .

(ج) $PhCH_2CH{=}C(CH_3)_2 + \underline{PhCH{=}CHCH(CH_3)_2}$ يضيف H^+ إلى الرابطة الثنائية ليعطى $Ph\overset{+}{C}HCH_2CH_3$ الأكثر ثباتاً والمشابه للبنزيل وهو يتفاعل مع البروم ليعطى الناتج الرئيسى . ويمكن تثبيت الكاتيون المشابه للبنزيل $Ph\overset{+}{C}HR$ (مثل $CH_2{=}CHCH_2^+$) بعدم مركزية الشحنة الموجبة وانتشارها على مواضع الأورثو والبارا فى الحلقة .

$$\delta+\ \text{(ring with +, } \delta+ \text{ at ortho and para)}{=}C(H)CH_2CH_3$$

(د) $\underline{PhCH_2CHBrCH_3} + PhCHBrCH_2CH_3$. (يضيف البروم .Br ليعطى الشق المشابه للبنزيل والأكثر ثباتاً $Ph\dot{C}HCHBrCH_3$ بدلا من $PhCHBr\dot{C}HCH_3$. وقد سبق لنا مناقشة ثبات الشقوق البنزيلية (مسألة ١١ – ٣٥) .

(هـ) $PhCHBrCHBrCH{=}CH_2 + \underline{PhCH{=}CHCHBrCH_2Br} + PhCHBrCH{=}CHCH_2Br$. الناتج الرئيسى هو الألكين المزدوج ، وهو أكثر ثباتاً من الناتجين الآخرين (انظر جزء (أ)) .

مسألة ١١ – ٤١ فسر المشاهدات التالية : (أ) يتكون لون أصفر عند تفاعل Ph_3COH (كحول التريتيل) مع حمض الكبريتيك المركز ، أو عند معاملة Ph_3CCl بكلوريد الألومنيوم . وعند إضافة الماء يختفى اللون ويتكون راسب أبيض . (ب) يحضر Ph_3CCl بتفاعل فريدل – كرافتس بين البنزين و CCl_4 ، وهو لا يتفاعل مع زيادة من البنزين ليعطى Ph_4C . (جـ) يتكون لون أحمر داكن عند إضافة محلول أميد الصودا $NaNH_2$ فى النشادر السائل إلى Ph_3CH ، ويزول اللون عند إضافة الماء . (د) يظهر لون أحمر عند تفاعل Ph_3CCl مع الزنك فى البنزين ، ويزيل الأكسجين لون المحلول .

(أ) يعزى اللون الأصفر إلى تكون Ph_3C^+ الثابت الذى تنتشر شحنته الموجبة على مواضع الأورثو والبارا فى الحلقات الثلاث .

$$Ph_3COH + H_2SO_4 \longrightarrow Ph_3C^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$Ph_3CCl + AlCl_3 \longrightarrow Ph_3C^+ + AlCl_4^-$$
$$Ph_3C^+ + 2H_2O \longrightarrow Ph_3COH + H_3O^+$$

حمض لويس قاعدة لويس راسب أبيض

(ب) يكون Ph_3CCl ملحاً مع كلوريد الألومنيوم هو $Ph_3\overset{+}{C}AlCl_4^-$ ، ويكون أيون الكربونيوم فى هذا الملح فائق الثبات إلى حد لا يسمح له بالتفاعل مع البنزين . كذلك قد تكون الإعاقة الفراغية هى التى تمنع $Ph_3\overset{+}{C}$ من أن يستكمل التفاعل .

(جـ) القاعدة القوية $\ddot{N}H_2^-$: تقوم بانتزاع H^+ من Ph_3CH لتعطى كربانيون ثابتاً أحمر–بنفسجى اللون $Ph_3C:^-$ الذى يزول لونه بعد ذلك عندما يستقبل H^+ من الحمض الضعيف H_2O .

$$\underset{Acid_1}{Ph_3CH} + \underset{Base_2}{:NH_2^-} \longrightarrow \underset{Acid_2}{H:NH_2} + \underset{Base_1\ (deep\ red)}{Ph_3C:^-}$$

$$\underset{Base_1}{Ph_3C:^-} + \underset{Acid_2}{H_2O} \longrightarrow \underset{Acid_1}{Ph_3CH} + \underset{Base_2}{OH^-}$$

ويزداد ثبات $Ph_3C:^-$ لأن الشحنة السالبة تصبح لامركزية وتمتد إلى مواضع الأورثو والبارا فى الحلقات الثلاث (مثل أيون الكربونيوم المقابل ، والشقوق الحرة) .

(د) يتم انتزاع $Cl^\cdot$ من Ph_3CCl بواسطة الزنك ويتكون شق أحمر $Ph_3C^\cdot$ ، ويزول لونه سريعاً فى وجود الأكسجين لتحوله إلى فوق الأكسيد .

$$2Ph_3CCl + Zn \longrightarrow 2Ph_3C\cdot + ZnCl_2$$
$$2Ph_3C\cdot + \cdot\ddot{O}{-}\ddot{O}\cdot \longrightarrow Ph_3C{:}\ddot{O}{:}\ddot{O}{:}CPh_3$$

مسألة ١١ – ٤٢ ترقم ذرات الهيدروجين فى مجموعات الألكيل فى الهيدروكربونات التالية بالحروف الإغريقية α ، β ، γ ، الخ . اعط كل حرف رقماً عربياً بادئاً برقم ١ للأقل ، وذلك بالنسبة للتزايد فى سهولة الانتزاع بواسطة ذرة البروم $Br\cdot$.

(أ) $\underset{\alpha}{CH_3}{-}\underset{\beta}{CH_2}{-}\underset{\gamma}{CH_2}{-}C_6H_4{-}\underset{\delta}{CH_2}{-}C_6H_4{-}\underset{\epsilon}{CH_3}$

(ب) $\underset{\alpha}{CH_3}{-}\underset{\beta}{CH_2}{-}\underset{\gamma}{CH_2}{-}\underset{\delta}{CH}{=}\underset{\delta}{CH}{-}\underset{\epsilon}{CH_2}{-}C_6H_5$

(جـ) بنزين ثلاثى الميثيل: $\underset{\alpha}{CH_3}$ ، $\underset{\beta}{CH_3}$ ، $\underset{\gamma}{CH_3}$

أنظر جدول ١١ — ٣

جدول ١١ — ٣

	α	β	γ	δ	ε
(أ)	١ (١°)	٢ (٢°)	٤ (٢°، بنزيلية)	٥ (٢°، بنزيلية)	٣ (١°، بنزيلية)
(ب)	٢ (١°)	٣ (٢°)	٤ (أليلية)	١ (فاينيلية)	٥ (أليلية ،بنزيلية)
(جـ)	٣ (*op* بالنسبة لمجموعات CH_3 الأخرى)	١ (*mp* بالنسبة لمجموعتى مثيل ، أكثر إعاقة)	٢ (أقل إعاقة من β ، *mp* لمجموعتى CH_3)		

مسألة ١١ — ٤٣ استخدم العلامات + ، — الدلالة على الاختبارات الموجبة والسالبة فى جدولة التفاعلات الكيميائية السريعة التى يمكن استخدامها التمييز بين المركبات التالية : (أ) كلوروبنزين ، كلوريد بنزيل ، كلوريد سيكلوهكسيل ، (ب) أثيل بنزين ، ستايرين ، فنيل أسيتيلين .

أنظر جداول ١١ — ٤ (أ) ، ١١ — ٤ (ب) .

جدول ١١ — ٤ (أ)

التفاعـل	كلوروبنزين	كلوريد بنزيل	كلوريد سيكلوهكسيل
سلفنة الحلقة تكون طاردة للحرارة	+	+	—
نترات الفضة الكحولية (تعطى راسبا أبيضاً من AgCl)	—	+ (سريع جداً)	+ (بطىء)

(Ag^+ يسبب تفاعل S_N1 ، $Ph\overset{+}{C}H_2 > C_6H_{11}^+$)

جدول ١١ — ٤ (ب)

التفاعلات	إثيل بنزين	ستايرين	فنيل أسيتيلين
Br_2 فى CCl_4 (يزول اللون)	—	+	+
$Ag(NH_3)_2^+$ (تكون راسب)	—	—	+

مسائل اضافية

مسألة ١١ – ٤٤ اقترح تركيباً لكل من المركبات العضوية من (A) إلى (O)

(أ) $PhCH_2CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{uv} (A) \xrightarrow[KOH]{alc.} (B) \xrightarrow[KMnO_4]{cold\ dil.} (C) \xrightarrow[KMnO_4]{hot} (D)$

(ب) $PhBr + Mg \xrightarrow{Et_2O} (E) \xrightarrow{H_2C{=}CHCH_2Br} (F) \xrightarrow[heat]{KOH} (G) \xrightarrow[300\,°C]{Br_2} (H)$

(جـ) $Ph{-}C{\equiv}CH + CH_3MgX \longrightarrow (I) \xrightarrow{ArCH_2Cl} (J) \xrightarrow{Li,\ NH_3} (K)$

(د) $p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}CPh + H_2/Pt \longrightarrow (L) \xrightarrow{HBr} (M)$

(هـ) (Ph)(H)C=C(H)(CH₃) $+ Br_2\,(Fe) \longrightarrow (N) \xrightarrow[peroxide]{HBr} (O)$

• (أ) (A) $PhCHBrCH_2CH_3$ (B) $PhCH{=}CHCH_3$ (C) $PhCHOHCHOHCH_3$

(D) $PhCOOH + CH_3COOH$

(ب) (E) $PhMgBr$ (F) $PhCH_2CH{=}CH_2$ (G) $PhCH{=}CHCH_3$ (H) $PhCH{=}CHCH_2Br$.

(الكين مزدوج أكثر ثباتاً)

(جـ) (I) $PhC{\equiv}CMgX\,(+CH_4)$ (J) $PhC{\equiv}CCH_2Ar$ (K) (Ph)(H)C=C(H)(CH₂Ar) (ترانس)

(د) (L) ($p\text{-}CH_3C_6H_4$)(H)C=C(Ph)(H) (*cis*) (M) $p\text{-}CH_3C_6H_4CH(Br){-}CH_2Ph$

يضيف H^+ فى (M) ليعطى R^+ أكثر ثباتاً وهو $p\text{-}CH_3C_6H_4\overset{+}{C}HCH_2Ph$ بدلا من $p\text{-}CH_3C_6H_4CH_2\overset{+}{C}HPh$ بسبب إزاحة الألكترونات بواسطة مجموعة CH_3 فى موضع البارا .

(هـ) (N) ($p\text{-}BrC_6H_4$)(H)C=C(H)(CH₃) (O) $p\text{-}BrC_6H_4{-}CH_2{-}CH(Br)CH_3$

يضيف .Br فى (O) ليعطى $R^{\cdot}$ أكثر ثباتاً $p\text{-}BrC_6H_4\dot{C}HCHBrCH_3$ ، وهو بنزيل .

مسألة ١١ – ٤٥ عين أرقاماً من ١ للأقل إلى ٣ للأعلى بالنسبة للترقيم الرومانى الدال على المركبات المبينة لتوضيح نشاطاتها النسبية فى التفاعلات المذكورة .

(أ) إضافة HBr إلى (I) $PhCH{=}CH_2$, (II) $p\text{-}CH_3{-}C_6H_4CH{=}CH_2$, (III) $p\text{-}O_2NC_6H_4CH{=}CH_2$.

(ب) نزع الماء من (I) $p\text{-}O_2NC_6H_4CHOHCH_3$, (II) $p\text{-}H_2NC_6H_4CHOHCH_3$, (III) $C_6H_5CHOHCH_3$

(جـ) نزع الماء من (I) $Ph{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3$, (II) $Ph{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$, (III) $PhCHOHCH_2CH_2CH_3$

(د) تذوب (I) $C_6H_5CH_2Cl$, (II) $p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl$, (III) $p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2Cl$

• أنظر جدول ١١ — ٥ .

جدول ١١ — ٥

	I	II	III
(أ)	٢	٣ (p–Me تثبت R^+ البنزيل)	١ (p–NO_2 تقلل ثبات R^+ البنزيل)
(ب)	١ (p–NO_2 تقلل ثبات R^+ البنزيل)	٣ (p–NH_2 تثبت R^+ البنزيل)	٢
(جـ)	٣ (٣° R^+ بنزيل)	١ (١° R^+ لا بنزيل)	٢ (٢° ، R^+ بنزيل)
(د)	٢	١ (p–NO_2 تقلل ثبات R^+ البنزيل)	٣ (p – OCH_3 تثبت R^+ البنزيل)

مسألة ١١ — ٤٦ بين كيف تحضر المركبات التالية من البنزين أو الطولوين وأى كواشف غير عضوية أو مركبات اليفاتية تحتوى على ما لا يزيد عن ثلاث ذرات من الكربون :

• (أ) p-$BrC_6H_4CH_2Cl$ (ب) p-$ClC_6H_4CH{=}CH_2$ (جـ) $Ph{-}C(CH_3)_2{-}OH$

(د) p-$O_2NC_6H_4{-}CH_2Ph$ (هـ) Ph_2CHCH_3

(أ) $$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Br_2,\,Fe} p\text{-}BrC_6H_4CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\,uv} p\text{-}BrC_6H_4CH_2Cl$$

(ب) $$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[Fe]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4CH_2CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} p\text{-}BrC_6H_4CHClCH_3 \xrightarrow[KOH]{alc.} p\text{-}BrC_6H_4CH{=}CH_2$$

يجب أن تتكون الرابطة الثنائية بتفاعل معجل بالقاعدة . وعند استعمال حمض ، كما فى حالة نزع الماء من الكحول ، فان الناتج يدخل فى عملية بلمرة .

(جـ) $$PhH + (CH_3)_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3} Ph{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow[uv]{Br_2} Ph{-}C(Br)(CH_3)_2 \xrightarrow[(S_N1)]{H_2O} Ph{-}C(OH)(CH_3)_2$$

(د) $$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C_6H_5$$

المركب $C_6H_5NO_2$ قليل النشاط ولا يمكن ألكلته بواسطة $PhCH_2Cl$.

(هـ) $$PhH \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} PhCH_2CH_3 \xrightarrow[light]{Br_2} PhCHBrCH_3 \xrightarrow[KOH]{alc.} PhCH{=}CH_2 \xrightarrow[HF]{PhH} Ph_2CHCH_3$$

مسألة ١١ — ٤٧ استنتج الصيغ التركيبية للأرينات التالية : (أ) (i) مركب A $(C_{16}H_{16})$ يزيل لون كل من البروم فى رابع كلوريد الكربون ، وبرمنجنات البوتاسيوم المائية الباردة . وهو يضيف مكافئاً جزيئياً من الهيدروجين ، ويعطى عند أكسدته بواسطة البرمنجنات الساخنة حمض ثنائى كربوكسليك $C_6H_4(COOH)_2$ ، الذى يعطى بدوره ناتجاً من مستبدل أحادى البروم فقط . (ii) ما هى السمة التركيبية غير المؤكدة ؟ (ب) الأرين B$(C_{10}H_{14})$ له خمس مشتقات محتملة من أحادى البروم $(C_{10}H_{13}Br)$ وتؤدى الأكسدة القوية للمركب B إلى تكوين مركب حمضى $C_8H_6O_4$ ، يعطى بدوره مستبدلا واحدا فقط من أحادى النترو $C_8H_5O_4NO_2$.

• (أ) (i) يحتوى مركب A على رابطة ثنائية واحدة لأنه يضيف جزىء واحد من الهيدروجين . وتعنى الثانية درجات الأخرى من عدم التشبع وجود حلقتين من البنزين . وبما أن الأكسدة تعطى حمض ثنائى الكربوكسيل $C_6H_4(COOH)_2$ ، فإن كل حلقة بنزين يجب أن تكون ثنائية الاستبدال . كذلك بما أن $C_6H_4(COOH)_2$ يعطى مشتقاً واحداً من أحادى البروم ، فان هذا يعنى أن تكون مجموعتا الكربوكسيل COOH فى موضع بارا بالنسبة لبعضهما .

$CH_3C_6H_4-CH=CH-C_6H_4CH_3$ (A)

$\xrightarrow{Br_2\,(CCl_4)}$ $CH_3C_6H_4-CH(Br)-CH(Br)-C_6H_4CH_3$

$\xrightarrow{H_2/Pt}$ $CH_3C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4CH_3$

$\xrightarrow{KMnO_4}$ $CH_3C_6H_4-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_4CH_3$

$\xrightarrow{oxid.}$ $HOOC-C_6H_4-COOH \xrightarrow[Fe]{Br_2} HOOC-C_6H_3(Br)-COOH$

(ii) قد يكون المركب سس أو ترانس

(ب) يجب أن يكون المركب $C_8H_6O_4$ حمض ثنائى الكربوكسليك $C_6H_4(COOH)_2$ ، وكما فى جزء (أ) ، تكون مجموعتا الكربوكسيل فيه ، فى موضع بارا . وعلى هذا الأساس يكون المركب B بارا – ثنائى الكيل بنزين .

$p\text{-}CH_3C_6H_4CBr(CH_3)_2$ ، $p\text{-}CH_3C_6H_4CH(CH_3)CH_2Br$ ، $CH_3C_6H_3(Br)CH(CH_3)_2$ (Br ortho to $CH(CH_3)_2$) ، $CH_3C_6H_3(Br)CH(CH_3)_2$ (Br ortho to CH_3) ، $p\text{-}BrCH_2C_6H_4CH(CH_3)_2$

مشتقات أحادى البروم

$p\text{-}CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$ (B) $\xrightarrow{oxid.}$ $p\text{-}C_6H_4(COOH)_2 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_3Br(COOH)_2$

مسألة ١١ – ٤٨ هل أيون البنزينونيوم مسطح ؟

$$\left[C_6H_5\begin{matrix}H\\E\end{matrix}\right]^+$$

• لا . لأن ذرة الكربون المرتبطة بمجموعتى E ، H رباعية الأوجه .

مسألة ١١ – ٤٩ أى من أيسومرات الأرين $C_{10}H_{14}$ يقاوم الأكسدة إلى حمض أريل كربوكسليك ؟

• لكى تتأكسد المجموعة الجانبية R إلى COOH ، يجب أن يكون بها ذرة هيدروجين بنزيلية واحدة على الأقل . ولمقاومة الأكسدة يجب أن تكون ذرة الكربون البنزيلية ٣° . والأرين هو $C_6H_5C(CH_3)_3$.

الفصل الثانى عشر

الطيف والتركيب

Spectroscopy and Structure

١٢ — ١ مقدمـــة

تستخدم الخواص الطيفية لتعيين تركيب الجزيئات والأيونات . وتعتبر أطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv) ، وتحت الحمراء (ir) والرنين النووى المغنطيسى (nmr) ، وطيف الكتلة (ms) ذات أهمية خاصة . وتتم دراسة الشقوق الحرة بواسطة الرنين المغزلى للألكترونات (esr) .

ويتم تحويل الأنواع المختلفة للطاقات الجزيئية مثل الطاقات الألكترونية أو التذبذبية أو الحركة المغزلية للنواة إلى وحدات كية ، ويعنى هذا أن بعض حالات الطاقة هى المسموح بها فقط . ويمكن رفع الجزىء من أقل حالات الطاقة (**الحالة الأساسية**) إلى حالة عليا من الطاقة (**الحالة المستثارة**) بواسطة فوتون (كم من الطاقة) ذو إشعاع كهرومغناطيسى له طول موجى مناسب .

منطقة الطيف الكهرومغناطيسى (↑ ازدياد الطاقة)	طول موجة الفوتون	نوع الاستثارة
فوق البنفسجية البعيدة	١٠٠ — ٢٠٠ nm	الكترونية
فوق البنفسجية القريبة	٢٠٠ — ٣٥٠ nm	الكترونية
المرئى	٣٥٠ — ٨٠٠ nm	الكترونية
تحت الحمراء	١ — ٣٠٠ μm	تذبذب
الراديو	١ m	حركة مغزلية للألكترون والنواة

ويعبر عن طول الموجات (λ) بالنسبة لطيف الأشعة فوق البنفسجية بالنانومترات (nm) (١ نانومتر = ١٠$^{-٩}$ متراً) ، وبالنسبة لطيف الأشعة تحت الحمراء بالميكرومترات (كانت تسمى ميكرونات من قبل) (μm) (١ ميكرومتر = ١٠$^{-٦}$ متراً) . وتحدد الترددات (ν) فى الأشعة تحت الحمراء بالرقم الموجى $\bar{\nu}$ ، حيث $\bar{\nu} = 1/\lambda$. والوحدة المستخدمة عادة للتعبير عن $\bar{\nu}$ هى مقلوب السنتيمتر (١ سم$^{-١}$ = ١٠٠ م$^{-١}$. ووحدات النظام الدولى الأساسية SI لكل من التردد والطاقة هى الهرتز hertz، (Hz) والجول (J) على الترتيب .

مسألة ١٢ — ١ (أ) احسب ترددات الضوء البنفسجى والضوء الأحمر إذا كانت أطوالها الموجية هى ٤٠٠ nm ، ٧٥٠ nm على الترتيب (ب) احسب طاقات فوتوناتها وقارن بينها .

• (أ) يعوض عن الأطوال الموجية فى المعادلة $\nu = c/\lambda$ ، حيث c = سرعة الضوء = ٣,٠ × ١٠^{٨} ms^{-1} .

$$\text{الضوء البنفسجى}: \nu = \frac{\text{٣ ٠} \times \text{١٠}^{\text{٨}}\ \mathrm{ms^{-1}}}{\text{٤٠٠} \times \text{١٠}^{-\text{٩}}\ \mathrm{m}} = \text{٧,٥} \times \text{١٠}^{\text{١٤}}\ \mathrm{s^{-1}} = \text{٧٥٠}\ \mathrm{THz}$$

$$\text{الضوء الأحمر}: \nu = \frac{\text{٣,٠} \times \text{١٠}^{\text{٨}}\ \mathrm{ms^{-1}}}{\text{٧٥٠} \times \text{١٠}^{-\text{٩}}\ \mathrm{m}} = \text{٤ ٠} \times \text{١٠}^{\text{١٤}}\ \mathrm{s^{-1}} = \text{٤٠٠}\ \mathrm{THz}$$

حيث $THz = ١٠^{١٢}\ Hz = ١٠^{١٢}\ s^{-1}$. والطول الموجي للضوء البنفسجي أقصر وتردده أعلى .

(ب) عند تعويض الترددات من جزء (أ) في المعادلة $E = h\nu$ ، حيث $h = ٦{,}٦٢٤ \times ١٠^{-٣٤}\ Js$ (ثابت بلانك) نحصل على مايلي :

الضوء البنفسجي : $E = (٦{,}٦٢٤ \times ١٠^{-٣٤}\ Js)\ (٧{,}٥ \times ١٠^{١٤}\ s^{-1}) = ٥{,}٠ \times ١٠^{-١٩}\ J$

الضوء الأحمر : $E = (٦{,}٦٢٤ \times ١٠^{-٣٤}\ Js)\ (٤{,}٠ \times ١٠^{١٤}\ s^{-1}) = ٢{,}٧ \times ١٠^{-١٩}\ J$

وتكون فوتونات الضوء البنفسجي أعلى طاقة من مثيلاتها في الضوء الأحمر .

مسألة ١٢ – ٢ عبر عن المقدار « ١٠ ميكرون » (أ) بالسنتيمترات ، (ب) بالانجشتروم (١ $A^{\circ} = ١٠^{-١٠}$ متراً) (جـ) بالنانومترات ، (د) كعدد موجي .

• (أ)
$$١٠\ \mu m = (١٠ \times ١٠^{-٦}\ m)\left(\frac{١٠٠\ cm}{١\ m}\right) = ١٠^{-٣}\ cm\ (\text{سم})$$

(ب)
$$١٠\ \mu m = (١٠ \times ١٠^{-٦}\ m)\left(\frac{١\ A^{\circ}}{١٠^{-١٠}\ m}\right) = ١٠^{٥}\ \mathring{A}$$

(جـ)
$$١٠\ \mu m = (١٠ \times ١٠^{-٦}\ m)\left(\frac{١٠^{٩}\ nm}{١\ m}\right) = ١٠^{٤}\ nm$$

(د)
$$\bar{\nu} = \frac{١}{١٠ \times ١٠^{-٦}} = ١٠^{٥}\ m^{-1} = (١٠^{٥}\ m^{-1})\left(\frac{١\ cm^{-1}}{١٠٠\ m^{-1}}\right) = ١٠^{٣}\ cm^{-1}\ (\text{سم}^{-١})$$

عند استخدام مطياف نموذجي ، يعرض المركب إلى إشعاع كهرومغنطيسي ذي موجات متصلة الانتشار . ويسجل الإشعاع المار في المركب ، أو الممتص بواسطته على لوحة بيان ضد الطول الموجي أو ضد العدد الموجي . وترسم قمم الامتصاص على هيئة نهايات صغرى في الأشعة تحت الحمراء ، وعلى هيئة نهايات عظمى عادة في أطياف الأشعة فوق البنفسجية .

وتعتمد كمية الطاقة الإشعاعية الممتصة (الامتصاصية absorbance) عند طول موجي معين على ما يأتي :

١ – طبيعة المركب الذي يقوم بالامتصاص .

٢ – تركيز المحلول (c) $(mol\ dm^{-3})$

٣ – طول المسار (l بالسم) الذي يمر فيه الضوء

ويعبر عن الامتصاصية بالتعبير التالي

$$A = \in cl$$

حيث $\in$ هي الامتصاصية المولارية ، وهي خاصية لصيقة بكل مركب . وتستخدم الخواص الطبيعية النوعية مثل الأطوال الموجية عند أقصى امتصاص λ_{max} ، والقيم المقابلة لها $\in_{max}$ في التعرف على مختلف المركبات .

١٢ – ٢ الأطياف المرئية وفوق البنفسجية

يتسبب الضوء البنفسجي (uv) والضوء المرئي ، في استثارة الكترون من أوربتال جزيئي مشغول MO ذي طاقة أقل إلى أوربتال جزيئي خال ذي طاقة أعلى MO^*

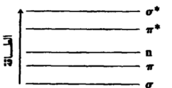
وهناك ثلاثة أنواع من الألكترونات ، تلك التي في روابط سيجما ، وتلك التي في روابط π والألكترونات غير المرتبطة والتي يعبر عنها بالحرف n دليلا على عدم الارتباط . ويمكن توضيح هذه الأنواع في الفورمالدهيد :

$$\text{H}_2\text{C}\overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}}\ddot{\text{O}}\text{:n}$$

وعند امتصاص الطاقة ، فإن أي من هذه الألكترونات يمكن أن يدخل إحدى حالات الاستثارة التي قد تكون مضادة للارتباط σ^* أو π^* . وتحتوي جميع الجزيئات على أوربتالات σ ، σ^* ، ولكن الجزيئات التي تحتوي على أوربتالات π هي فقط التي يوجد بها أوربتالات π^* .

وتحدث الاستثارات $\pi \rightarrow \pi^*$ أو $n \rightarrow \pi^*$ وفي أحوال نادرة $n \rightarrow \sigma^*$ في الأشعة فوق البنفسجية القريبة وفي المنطقة المرئية من الضوء وهي المناطق المتاحة للأنواع العادية من المطياف . وتكون الأصناف التي تمتص في المنطقة المرئية ، ملونة ، ويلاحظ اللون الأسود فقط عندما يمتص جميع الضوء المرئي .

مسألة ١٢ — ٣ الطاقة النسبية لمختلف الحالات الألكترونية (الأوربتالات الجزيئية MO) هي :



اذكر ثلاثة انتقالات الكترونية يمكن لمطياف الأشعة فوق البنفسجية أن يكتشفها ، مع ترتيبها تبعاً للزيادة في ΔE.

● $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^*$

مسألة ١٢ — ٤ اذكر جميع الانتقالات الألكترونية المحتملة لكل من (أ) CH_4 ، (ب) CH_3Cl ، (ج) $H_2C{=}O$.

●(أ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ، (ب) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ، $n \rightarrow \sigma^*$ ، (لاتوجد أوربتالات π أو π^*) (ج) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ، $\sigma \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \sigma^*$ ، $n \rightarrow \sigma^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$.

مسألة ١٢ — ٥ يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية للأسيتون قمتين λ_{max} = ٢٨٠ nm ، ϵ_{max} = ١٥ ، λ_{max} = ١٩٠ ، ϵ_{max} = ١٠٠٠ . (أ) تعرف على الانتقالات الألكترونية لكل منهما . (ب) أيهما أكثر شدة من الأخرى ؟

●(أ) يصاحب طول الموجة الأطول (٢٨٠ nm) انتقال ذو طاقة أقل ($n \rightarrow \pi^*$) ويحدث الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ عند ١٩٠ nm .
(ب) $\pi \rightarrow \pi^*$ له أكبر ϵ_{max} ، وتمثله القمة الأكثر شدة .

مسألة ١٢ — ٦ استنتج العلاقة بين λ_{max} وبين تركيب الجزيء الماص ، وذلك من قيم λ_{max} (nm) التالية : أثيلين (١٧٠) ، ٣،١ — بيوتاداين (٢١٧) ، ٣،٢ — ثنائي مثيل — ٣،١ — بيوتاداين (٢٢٦) ، ٣،١ — سيكلوهكساداين (٢٥٦) ، ٥،٣،١ — هكساترايين (٢٧٤) .

●١ — يتسبب ازدواج روابط π في أن تقوم الجزيئات بالامتصاص عند أطوال موجية أكبر
٢ — تزداد λ_{max} كلما ازداد عدد الروابط المزدوجة π .
٣ — تمتص البولينات الحلقية عند أطوال موجية أكبر من تلك التي تمتص عندها البولينات اللاحلقية .
٤ — يسبب استبدال مجموعات الكيل على C=C إزاحة نحو الأطوال الموجية الأكبر (الإزاحة الحمراء) .

مسألة ١٢ — ٧ كيف تفسر الاختلافات التالية في λ_{max} (nm) للمركب CH_3X : X = Cl (١٧٣) ، Br (٢٠٤) ، I (٢٥٨) ؟

• الانتقالات لابد وأن تكون من نوع $n \rightarrow \sigma^*$ (مسألة ١٢ — ٤ (ب) . وعند التغير من Cl إلى Br إلى I ، تكون الكترونات n (أ) موجودة فى مستويات عليا رئيسية للطاقة (الأعداد الكمية الرئيسية هى ٣ ، ٤ ، ٥ على الترتيب) ، (ب) أكثر بعداً عن قوى جذب النواة ، (جـ) تصبح استثارتها أكثر سهولة . " يؤدى ذلك إلى حدوث الامتصاص مع زيادة تصاعدية فى λ_{max}

مسألة ١٢ — ٨ استخدم نظرية الأوربتالات الجزيئية (أنظر شكل ٨ — ٣) لتفسير السبب فى أن λ_{max} للمركب ١و٣ — بيوتادايين أعلى من مثيلتها للأثيلين . (أنظر مسألة ١٢ — ٦ البيانات) .

• بالنسبة لمركب ٣,١ — بيوتادايين ، تكون الاستثارة من π_2 ، وهو أعلى أوربتال جزيئى مشغول (HOMO) إلى π_3^* ، وهو أقل أوربتال جزيئى غير مشغول (LUMO) . وتكون ΔE لهذا الانتقال أقل من ΔE بالنسبة للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ للأثيلين . ونتيجة لذلك تصبح λ_{max} لمركب ٣,١ — بيوتادايين أعلى من λ_{max} للأثيلين .

مسألة ١٢ — ٩ كيف تتعرف على الأيسومرين المنسين لمركب ستلبين $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$ ، من قيم λ_{max} لكل منهما وهى ٢٩٤ nm ، ٢٧٨ nm على الترتيب .

• أيسومر السس أعلى فى الطاقة ، وله أقصر طول موجى . ويمنع التوتر الفراغى وجود مجموعتى الفنيل سس فى مستوى واحد . وبذلك يقل التأثير الناتج عن الازدواج .

مسألة ١٢ — ١٠ يمتص كل من أيسومرات C_6H_{10} الثلاث جزيئين من الهيدروجين لتكوين ع — هكسان . ولايتكون ثانى أكسيد الكربون و RCOOH من التحلل الأزوفى لأى من هذه المركبات . استنتج التراكيب المحتملة للمركبات الثلاثة إذا كانت قيم امتصاصها القصوى فى الأشعة فوق البنفسجية هى ١٧٦ ، ٢١١ ، ٢١٦ nm .

• الأيسومرات هى هكساداينات . ولايمكن أن يتكون ألين أو الكين لأن CO_2 ، RCOOH ليسا من نواتج التحلل الأوزوفى . ويعزى الامتصاص عند ١٧٥ nm إلى ٤,١ — هكسادايين المنعزل ، وتمتص سس ، وترانس — ٣,١ — هكساداينات المزدوجة عند ٢١١ ، ٢١٦ nm على الترتيب .

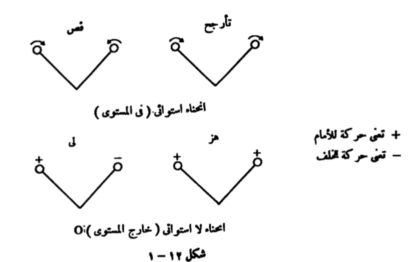
مسألة ١٢ — ١١ ازدواج الألوان المكملة هى : بنفسجى — أصفر ، أزرق — برتقالى ، أخضر — أحمر . إذا أعطيت بولين أحمر ، وآخر برتقالى ، وثالث أصفر ، فأى منها أكثر ازدواجية وأيها أقل ازدواجية ؟

• يمتص البولين البرتقالى اللون الأزرق ، ويمتص البولين الأحمر اللون الأخضر ، كما يمتص البولين الأصفر اللون البنفسجى . والبولين الأكثر ازدواجاً فى هذه الحالة هو الأحمر وهو الذى يمتص اللون ذا الموجة الأطول (اللون الأخضر) . واللون البنفسجى هو أقصرها فى طوله الموجى ، وعلى ذلك يكون البولين الأصفر هو أقلها ازدواجية .

١٢ — ٣ طيف الأشعة تحت الحمراء

تتذبذب الذرات فى الجزيئات ثنائية الذرة مثل H—H أو H—Cl بطريقة واحدة ، فهى تتحرك وكأنها مرتبطة بزنبرك ، قرباً وبعداً عن بعضها البعض ، وتسمى هذه الحركة « امتداد الرابطة » . أما بالنسبة لجزيئات ثلاثية الذرة مثل ثانى أكسيد الكربون (O = C = O) فلها طريقتان مختلفتان لامتداد الرابطة . وتتضمن طريقة الامتداد المتماثل تحرك كل ذرة أكسجين بعيداً عن ذرة الكربون فى نفس الوقت فى حين تشمل طريقة الامتداد غير المتماثل تحرك إحدى ذرات الأكسجين نحو ذرة الكربون بينما تتحرك ذرة الأكسجين الأخرى بعيداً عنها .

والجزيئات التى تحتوى على أكثر من ذرتين ، تكون زوايا روابطهما دائمة التغير ، وتتضح أساليب الانحناء المذكورة فى شكل ١٢—١



شكل ١٢ – ١

وفى أى جزء من الجزيئات تقوم كل رابطة مثل رابطة H — O ، وكل مجموعة من ثلاث ذرات أو أكثر مثل NH_2 ، CH_3 ، بامتصاص الأشعة تحت الحمراء عند رقم موجى معين لتعطى حالات استثارة كية من ذبذبات الانحناء أو التمدد أنظر جداول ١٢ – ١ ، ١٢ – ٢ . والذبذبات التى تسبب تغيراً فى عزم الإزدواج هى فقط التى تعطى حزمة امتصاص ، ويعتمد الامتصاص إلى حد ضئيل على البيئة الجزيئية المحيطة بالرابطة أو بالمجموعة . وتدل حزمة الامتصاص المشاهدة عند طول موجى معين على شخصية الرابطة أو مجموعة من الروابط فى أى جزىء . وبعكس ذلك ، يدل غياب حزمة معينة فى طيف ما على عدم وجود الرابطة التى تعطى هذه الحزمة .

وهناك كثير من القمم التى تقع بين ١٤٠٠ ، ٨٠٠ سم$^{-1}$ التى يصعب تفسيرها ، ولكن هذا المدى ، ويسمى عادة منطقة بصمة الإصبع ، ويعتبر ذو أهمية خاصة فى إثبات تماثل المركبات .

مسألة ١٢ – ١٢ استخدم جدولى ١٢ – ١ ، ١٢ – ٢ للإجابة على الأسئلة التالية : (أ) أى أنواع من الروابط تبدو أقوى من غيرها (ب) كيف يمكن مقارنة ترددات الامتداد لكل من الروابط الأحادية والثنائية والثلاثية ؟ (جـ) كيف تؤثر حالة ذرة الكربون المهجنة على تردد الامتداد للرابطة C—H ؟ (د) ماهو تأثير الرابطة الهيدروجينية على تردد الامتداد للمجموعة O—H ؟

• (أ) توجد حزم الامتداد لأقوى الروابط عند أعلى الترددات أو أقل الأطوال الموجية ، حيث تتوفر معظم الطاقة . وأقوى الروابط هى تلك التى تقع بين الهيدروجين وعنصر آخر مثل C ، N أو O.

(ب) ترتيب التناقص فى التردد وفى قوى الرابطة هو الرابطة الثلاثية (C≡C ، ٢١٠٠ سم$^{-1}$) ، والرابطة الثنائية (C=C ، ١٦٢٠ – ١٦٨٠ سم$^{-1}$) والرابطة الأحادية (C—C ، ٧٠٠ – ١٢٠٠ سم$^{-1}$) ، وهى ضعيفة جداً ويقل استخدامها فى التعرف على المركبات) . (جـ) تمتص أقوى رابطة وهى $H—C_{sp}$ عند ٣٣٠٠ سم$^{-1}$ ، وتمتص أضعفها $H—C_{sp^3}$ عند حوالى ٢٩٠٠ سم$^{-1}$ ، فى حين يكون امتداد الرابطة $H—C_{sp^2}$ عند ٣١٠٠ سم$^{-1}$. (د) تتسبب الرابطة الهيدروجينية فى حدوث إزاحة لامتداد الرابطة O—H إلى ترددات أقل (٣٦٠٠ سم$^{-1}$ ⟵ ٣٣٠٠ سم$^{-1}$) ، وتصبح الحزمة كذلك أكبر عرضاً وأقل شدة .

جدول ١٢ـ١٠ قمم الامتصاص تحت الحمراء (امتداد على الأغلب)

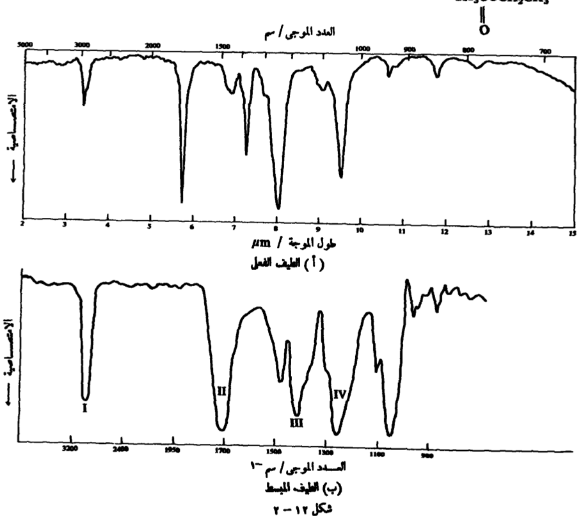
ν/سم⁻¹		التركيب
١٠٥٠ – ١٤٠٠	C—O	(فى الأثيرات والكحولات والاسترات)
١١٥٠ – ١٣٦٠	SO_2	(فى مشتقات أحماض السلفونيك) توجد حزمتان
١٣١٥ – ١٤٧٥	C—H	(فى الألكانات) طريقة الانحناء
١٣٤٠ – ١٥٠٠	NO_2	(حزمتين)
١٤٥٠ – ١٦٠٠	C=C	فى الحلقات الأروماتية (تظهر عادة فى عدة قمم)
١٦٢٠ – ١٦٨٠	C=C	(ليست للألكينات المتناسقة)
١٦٣٥ – ١٦٩٠	C=O	(فى الأميدات O=C—N) توجد حزمتان
١٦٩٠ – ١٧٥٠	C=O	(فى الألدهيدات والكيتونات والاسترات)
١٧٠٠ – ١٧٢٥	HO—C=O	(فى الأحماض الكربوكسيلية)
١٧٧٠ – ١٨٢٠	Cl—C=O	(فى كلوريدات الأحماض)
٢١٠٠ – ٢٢٠٠	C≡C	(ليست للألكاينات المتناسقة)
٢٢١٠ – ٢٢٦٠	C≡N	
٢٥٠٠	S—H	
٢٧٠٠ – ٢٨٠٠	C—H	(فى مجموعة الألدهيد)
٢٥٠٠ – ٣٠٠٠	O—H	فى COOH
٣٠٠٠ – ٣١٠٠	C—H	(C فى الحلقة الأروماتية)
٣٣٠٠	C—H	(C استيلينية)
٣٠٢٠ – ٣٠٨٠	C—H	(C أثيلينية)
٢٨٠٠ – ٣٠٠٠	C—H	(فى الألكانات)
٣٣٠٠ – ٣٥٠٠	N—H	(فى الأمينات والأميدات)
٣٢٠٠ – ٣٦٠٠	O—H	(فى ROH ، ArOH ذات الرابطة الهيدروجينية)
٣٦٠٠ – ٣٦٥٠	O—H	(دون رابطة هيدروجينية)
٢١٠٠	O—D	

جدول ١٢ – ٢ ترددات الانحناء للهيدرو كربونات / سم^-١

	CH_3	$= CH_2$	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$
الكائنـــات	١٤٧٠ – ١٤٢٠ ١٣٧٥	١٤٧٠ – ١٤٣٠	زوج متساو الشدة عند ١٣٧٠ – ١٣٨٥ وأيضاً ١١٧٠	زوج عند ١٣٧٠ (قوية) ١٣٩٥ (متوسطة)
الكينات خارج المستوى	$RCH{=}CH_2$ ٩١٠ – ٩٢٠ ٩٩٠ – ١٠٠٠	$R_2C{=}CH_2$ ٨٨٠ – ٩٠٠	$RCH{=}CHR$ سس ٦٧٥ – ٧٣٠ (متغيرة) ترانس ٩٦٥ – ٩٧٥	
C—H أروماتية خارج المستوى	أحادية الاستبدال ٦٩٠ – ٧١٠ ٧٣٠ – ٧٧٠		ثنائية الاستبدال أورثو ٧٣٥–٧٧٠ ميتا ٦٩٠–٧١٠، ٧٥٠ – ٨١٠	بارا ٨١٠–٨٤٠

مسألة ١٢ – ١٣ تعرف على القمم المرقمة بالأرقام الرومانية فى شكل ١٢ – ٢ والذى يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لاسيتات الأثيل ،

$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_3$



(أ) الطيف الفعلى

العـــدد الموجى / سم^-١

(ب) الطيف المبسط

شكل ١٢ – ٢

تمثل الوديان العميقة الأعداد الموجية للارسال المنخفض ، وهى بذلك قمم امتصاص أو حزم . وتعزى القمة رقم I حوالى ٢٨٠٠ سم$^{-1}$ إلى امتداد الرابطة $H—C_{sp^3}$ ، أما القمة II عند ١٧٠٠ سم$^{-1}$ فهى تنشأ عن امتداد المجموعة

$$>C=O$$

وترجع القمتان III عند ١٤٠٠ — ١٥٠٠ سم$^{-1}$ إلى امتداد روابط C—H فى حين تنشأ القمة IV التى توجد عند ١٢٥٠ سم$^{-1}$ عن امتداد الرابطة C—O . ومن العسير ، بل ليس عملياً ، أن نحاول تفسير كل حزمة فى الطيف .

مسألة ١٢ — ١٤ أى من طرق التذبذب التالية لاتعطى حزم امتصاص فى الأشعة تحت الحمراء ؟

(أ) امتداد CO_2 المتناسق ، (ب) امتداد CO_2 غير المتناسق ، (ج) امتداد O = C = S المتناسق ، (د) امتداد C = C فى أورثو — زايلين ، (هـ) امتداد C=C فى بارا — زايلين ، (و) امتداد C=C فى بارا — برومو طولوين .

• الذبذبات التى لاتسبب تغير فى عزم الازدواج لاتعطى حزمة امتصاص ، وهذه الذبذبات هى (أ) ، (هـ) وهما متناسقتان حول امتداد الروابط .

مسألة ١٢ — ١٥ إشرح المشاهدة التالية . يعطى المحلول المركز من الكحول الأثيل فى رابع كلوريد الكربون ، وكذلك محلول جليكول الأثيلين CH_2OHCH_2OH امتداداً عريضاً لرابطة O—H بالقرب من ٣٣٥٠ سم$^{-1}$. وعند تخفيف المحلول برابع كلوريد الكربون ، لايتغير طيف جليكول الأثيلين ولكن طيف الكحول الأثيل يظهر به امتداد O—H حاد عند ٣٦٠٠ سم$^{-1}$ بالإضافة إلى الحزمة العريضة عند ٣٣٥٠ سم$^{-1}$.

• الرابطة الهيدروجينية فى CH_2OHCH_2OH رابطة داخل جزيئية (قسم ٢ — ٦) ، وهى لاتتأثر بالتخفيف ، أما الرابطة الهيدروجينية فى CH_3CH_2OH ، فهى بين جزيئية وعند التخفيف تبتعد الجزيئات بعضها عن بعض ، وتقل الرابطة الهيدروجينية .

مسألة ١٢ — ١٦ أين نتوقع ظهور قمم الامتصاص فى طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بارا — طوليو نتريل $p\text{-}CH_3C_6H_4CN$ ؟

• أنظر جدول ١٢ — ٣

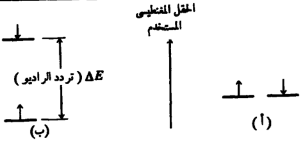
جدول ١٢ — ٣

التركيب	$\bar{\nu}$ سم$^{-1}$
روابط C—H فى الألكانات	٢٨٠٠ — ٢٩٠٠
روابط C—H الأروماتية	٣٠٠٠ — ٣١٠٠
الحلقة الأروماتية	١٤٥٠ — ١٦٠٠
C≡N	٢٢١٠ — ٢٢٦٠
مستبدل — p	٨١٠ — ٨٣٠

١٢ — ٤ الرنين النووى المغنطيسى NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

اصـــل الاطيـــاف

الأنوية ذوات العدد الفردى من البروتونات أو النيوترونات لها عزم مغنطيسى دائم وحالات كية من الحركة المغزلية النووية .
ومن أمثلة ذلك ذرة الهيدروجين فى جزىء ما ، فإن لهـــا حالتان متساويتان من الحركة المغزلية النووية يرمز لها بالأعداد الكية (↑) ½+ ، (↓) ½ — (شكل ١٢ — ٣ (أ)) . وعندما يوضع مركب ما فى مجال مغنطيسى ، فإن ذرات الهيدروجين به تنتظم مجالاتها المغنطيسية إما مع وإما ضد المجال المغنطيسى المستخدم معطية بذلك حالتين منفصلتين من حالات الطاقة كما هو موضح فى شكل ١٢ — ٣



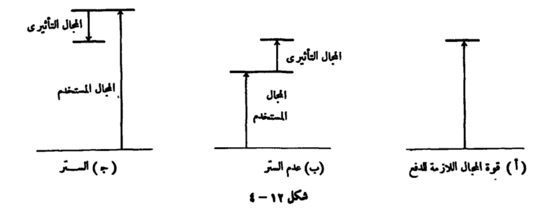
شكل ١٢ — ٣

(ب) . وفى حالة الطاقة العالية ، تنتظم المجالات المغنطيسية عكس بعضها البعض، فى حين تنتظم هذه المجالات فى نفس الاتجاه فى حالة الطاقة المنخفضة .

ويقع الفرق فى الطاقة بين هاتين الحالتين فى نطاق تردد موجات الراديو ، ولهذا السبب فإن فوتونات تردد الراديو تدفع أنوية ذرات الهيدروجين من حالات الطاقة السفلى إلى الحالات العليا . ويتناسب التردد اللازم تناسباً طردياً مع المجال المغنطيسى .

ويسهل من الناحية العملية أن تثبت التردد بينما نغير المجال المغنطيسى المستخدم . ويستخدم فى رسم منحنيات طيف الرنين النووى المغنطيسى nmr الإرسال ضد قوة المجال المغنطيسى . وسرعان ما تعود الأنوية المستثارة إلى حالتها المغزلية ذات الطاقة الأقل ، عند إزالة موجات الراديو ، وبذلك يمكن استخدام نفس العينة لحصول على أطياف متكررة .

وتعتبر دراسة الرنين النووى المغنطيسى ذات فائدة خاصة ، لأن ذرات الهيدروجين لاتقوم كلها بتغيير حركتها المغزلية بنفس المقدار عند استخدام نفس المجال المغنطيسى ، وذلك لأن الطاقة الممتصة تعتمد على نوع الروابط المحيطة بذرات الهيدروجين . وليس من الضرورى أن يكون المجال المغنطيسى الذى يصل إلى ذرة الهيدروجين (تشعر به الذرة) هو نفسه المجال الناتج عن المغنطيس ، وذلك لأن الألكترونات الموجودة فى الرابطة التى تتصل بالهيدروجين ، وكذلك الألكترونات الأخرى الموجودة فى روابط π المجاورة تؤثر هى الأخرى على ذرة الهيدروجين بمجالها المغنطيسى الخاص . وقد يتعارض هذا المجال التأثيرى مع المجال المستخدم أو قد يقوى منه ، وعلى ذلك يكون المجال الذى تشعر به ذرة الهيدروجين عبارة عن حصيلة كل من المجال المستخدم والمجال التأثيرى كما يتضح من شكل ١٢ — ٤ .



شكل ١٢ — ٤

وعندما يقوى المجالان بعضهما البعض كما فى شكل ١٢ — ٤ (ب) ، فإن مجالا صغيراً يمكن استخدامه فى إدارة ودفع البروتون ، ويعرف البروتون فى هذه الحالة بأنه غير مستور 'deshielded' وهو يمتص أكثر فى المجال المنخفض (أى فى مجال مغنطيسى أقل قوة) . وعندما يتعارض المجالان كما فى شكل ١٢ — ٤ (ج) ، فإنه يلزم استخدام مجال أكثر قوة ، ويقال حينئذ أن البروتون مستور 'shielded' ويمتص أكثر فى المجال المرتفع . وتسمى مثل هذه الإزاحات فى موضع امتصاص الرنين النووى المغنطيسى بسبب تنوع البيئة المحيطة بذرات الهيدروجين بالإزاحة الكيميائية .

ولكل ذرة هيدروجين غير متكافئة إزاحة كيميائية خاصة بها ومميزة لها ، وهى تؤدى إلى ظهور قمة فردية أو تجمع لعدة قمم . وللحكم على تكافؤ أى ذرتى هيدروجين ، استبدل كل منهما ، بالتبادل ، بمجموعة X ، فإذا كانت مشتقات X الناتجة هى نفسها فى الحالتين ، دل ذلك على تكافؤ ذرتى الهيدروجين . أما إذا أدى استبدال كل ذرة هيدروجين فى مجموعة CH_2 إلى تكوين دياستيريومرين ، كان ذلك دليلا على عدم تكافؤ هاتين الذرتين .

مسألة ١٢ — ١٧ أى من الذرات التالية ليس لها رنين نووى مغنطيسى ؟ ^{12}C، ^{16}O، ^{14}N، ^{31}P، ^{13}C، ^{32}S، ^{15}N، ^{2}H، ^{19}F

* الذرات التى تحتوى على عدد فردى من البروتونات أو النيوترونات أو كليهما ، تعتبر ذرات نشيطة بالنسبة للرنين النووى المغنطيسى . والذرات غير النشيطة هى $^{12}C\,(6p, 6n)$ ، $^{16}O(8p,8n)$ ، $^{32}S\,(16p، 16n)$. والكشف عن نشاط الرنين النووى المغنطيسى للذرات الأخرى ، بخلاف ^{1}H ، يجب إجراء تعديل فى مطياف الرنين النووى المغنطيسى وذلك لأن المطياف يختار مدى تردد موجات الراديو الخاص بكل نواة .

مسألة ١٢ — ١٨ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين فى (أ) CH_3CH_3 ، (ب) $CH_3CH_2CH_3$ ، (جـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ (د) $H_2C=CH_2$ (هـ) $CH_3CH=CH_2$ ، (و) $C_6H_5NO_2$ ، (ز) $C_6H_5CH_3$ ؟

*(أ) نوع واحد (جميع الذرات متكافئة) .

(ب) نوعان : $CH_3^aCH_2^bCH_3^a$

(جـ) أربعة أنواع : $(CH_3^a)_2CH^bCH_2^cCH_3^d$

(د) نوع واحد (جميعها متكافئة)

(هـ) أربعة أنواع :

$$\begin{matrix} CH_3^a & & H^c \\ & C{=}C & \\ H^b & & H^d \end{matrix}$$

ولا تتكافأ ذرتا الهيدروجين فى المجموعة $=CH_2$ ، لأن إحداهما سس بالنسبة لمجموعة الميثيل والأخرى ترانس . ويعطى استبدال H^c بمجموعة X أيسومر السس ، فى حين يؤدى استبدال H^d إلى تكوين أيسومر الترانس .

(و) ثلاثة أنواع : ٢ أورثو ، ٢ ميتا ، وواحدة بارا .

(ز) يوجد نظرياً ثلاثة أنواع من ذرات الهيدروجين الأروماتية كما فى (و) . وفى الواقع ، لاتتأثر ذرات هيدروجين الحلقة كثيراً بمجموعات الالكيل ، وهى تكاد تكون متكافئة . ويوجد نوعان : $C_6H_5^aCH_3^b$.

مسألة ١٢ — ١٩ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين المتكافئة فى كل مما يأتى : ؟

(أ) $CH_3CHClCH_2CH_3$ (ب) $p\text{-}CH_3CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2CH_3$

*(أ) خمسة أنواع كما هو موضح :

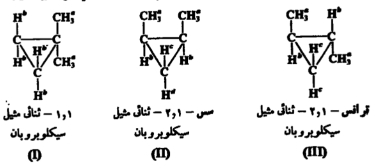
$$\begin{matrix} & H^b & H^c & \\ CH_3^a\text{—} & C\text{—} & C\text{—} & CH_3^e \\ & Cl & H^d & \end{matrix}$$

لاتتكافأ ذرتا الهيدروجين فى مجموعة CH_2 نظراً لوجود ذرة كربون كيرالية ، ويؤدى استبدال H^c ، H^d ، كل على حدة ، بواسطة X إلى تكوين دياستيريومرين

(ب) ثلاثة أنواع : جميع ذرات الهيدروجين الأروماتية الأربع متكافئة ، وكذلك الذرات الست الموجودة فى مجموعتى المثيل ، والذرات الأربع فى مجموعتى CH_2 .

مسألة ١٢ — ٢٠ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين فى أيسومرات ثنائى مثيل سيكلوبروبان ؟

● ثنائى مثيل سيكلو بروبان له ثلاثة أيسومرات ، وهى موضحة وبها ذرات هيدروجين مرقمة لبيان أوجه الاختلاف أو التكافؤ بينها .



تختلف كل من H^c ، H^d فى المركب II ، وذلك لأن H^c تكون فى موضع سس بالنسبة لمجموعتى المثيل فى حين أن H^d تكون فى موضع ترانس . وتتكافأ ذرتا الهيدروجين فى مجموعة CH_2 فى المركب III ، وكلاهما سس بالنسبة لمجموعة مثيل وترانس بالنسبة لمجموعة المثيل الأخرى .

الإزاحة الكيميائية CHEMICAL SHIFT

تقاس مواضع القمم (الإزاحة الكيميائية) بنسبتها إلى نقطة متخذة كمرجع تنتج من ذرات الهيدروجين فى رباعى مثيل سيلان $(CH_3)_4Si$ وتعطى هذه النقطة المستخدمة كمرجع قيمة قدرها δ = صفر ppm (جزء من المليون) أو τ = ١٠ ppm ، وكلا المقياسين صالحان للاستخدام ، ولكن قيم δ معترف بها دولياً حيث δ + τ = ١٠ ، وكلما زادت قيمة δ ، أو صغرت قيمة τ ، ظهرت القمة عند مجال أقل .

ويمكن ذكر بعض التعميمات الهامة التى تتعلق بالتركيب الجزيئى والإزاحة الكيميائية (أنظر جدول ١٢ — ٤) :

١ — الذرات سالبة الكهربية مثل N ، O ، X تقلل من ستر الهيدروجين ، ويتناسب مدى التقليل من الستر تناسباً طردياً مع سلبية ذرات N ، O ، X ، ومع مدى اقتراب هذه الذرات من الهيدروجين .

جدول ١٢ – ٤ الإزاحة الكيميائية للبروتون

δ/ppm	τ/ppm	صفة البروتون (تحته خط)	
٠,٢	٩,٨	سيكلوبروبان	(حلقة البروبان)—$\underline{H}$
٠,٩	٩,١	أولى :	$R—C\underline{H}_3$
١,٣	٨,٧	ثانوى :	$R_2C\underline{H}_2$
١,٥	٨,٥	ثلاثى :	$R_3—C\underline{H}$
١,٧	٨,٣	أليل :	$—C=C—C\underline{H}_3$
٢—٤	٨—٦	يوديد : Hα	$I—C—\underline{H}$
٢—٢,٢	٨—٧,٨	استر (II) : αH إلى C=O	$\underline{H}—C—C(=O)OR$
٢—٢,٦	٨—٧,٤	حمض كربوكسيل : αH	$\underline{H}—C—C(=O)OH$
٢—٢,٧	٨—٧,٣	كربونيل : αH	$—C(=O)—C—\underline{H}$
٢—٣	٨—٧	أسيتيلين	$—C≡C—\underline{H}$
٢,٢—٣	٧—٧,٨	بنزيل :	(حلقة البنزين)$—C—\underline{H}$
٣,٣—٤	٦,٧—٦	اتير : αH	$R—O—C—\underline{H}$

δ/ppm	τ/ppm	صفة البروتون (تحته خط)	
٢,٥—٤	٧,٥—٦	بروميد	$Br—C—\underline{H}$
٣—٤	٧—٦	كلوريد :	$Cl—C—\underline{H}$
٣,٤—٤	٦,٦—٦	كحول :	$HO—C—\underline{H}$
٤,٥—٤	٥,٥—٦	فلوريد :	$F—C—\underline{H}$
٣,٧—٤,١	٥,٩—٦,٣	استر (I) : αH إلى O الكيلية	$R—C(=O)—O—C—\underline{H}$
١—٥	٥—٩	أمين :	$R—N\underline{H}_2$
١—٥,٥	٤,٥—٩	هيدروكسيل	$RO—\underline{H}$
٤,٦—٥,٩	٤,١—٥,٤	أوليفين :	$—C=C—\underline{H}$
٦—٨,٥	١,٥—٤	أروماتى :	(حلقة البنزين)$—\underline{H}$ $(Ar—\underline{H})$
٩—١٠	صفر—١	الدهيد :	$—C(=O)—\underline{H}$
١٠,٥—١٢	(−٢)—(−٠,٥)	كربوكسيل :	$R—C(=O)—O—\underline{H}$
٤—١٢	(−٢)—٦	فينولى :	(حلقة البنزين)$—O—\underline{H}$
١٥—١٧	(−٥)—(−٧)	اينولى :	$—C=C—O—\underline{H}$

٢ – الكترونات الحلقة الأروماتية ومجموعات $—C≡C—$ ،

$$>C=O \quad \text{and} \quad >C=C<$$

تؤدى إلى عدم ستر ذرة الهيدروجين المرتبطة بها ، وترتيب عدم الستر هو :

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H > C_6H_5-H > \rangle C=\overset{|}{C}-H > -C\equiv C-H$$

٣ — ذرة الكربون فى مجموعة

$$\rangle C=O$$

ساحبة للألكترونات وتقلل من ستر ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرات الكربون المجاورة كما فى

$$O=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$$

٤ — $\rangle C=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$ (أليلية) ، $Ar-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$ (بنزيلية)

ذرات الهيدروجين عديمة الستر لوجود مجموعة $Ar-$ ، $\rangle C=C\langle$.وهى مجموعات ساحبة للألكترونات بالإزاحة التأثيرية .

٥ — يكون ترتيب مجموعات الألكيل بالنسبة لتناقص المجال كما يلى

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H > -\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-H > -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-H$$

ميثاين ، مثيلين ، مثيل

٦ — تقوم الذرات موجبة التكهرب مثل السليكون Si بستر ذرات الهيدروجين . ويتم ستر ذرات الهيدروجين فى مركب $(CH_3)_4Si$ إلى حد بعيد ، وهى تحتاج إلى مجال مرتفع جداً إلى درجة تجعلها معزولة تماماً عن جميع الأنواع الأخرى من ذرات الهيدروجين ، ولهذا السبب يستخدم مركب $(CH_3)_4Si$ مرجعاً داخلياً .

٧ — ذرات الهيدروجين المتصلة بحلقة السيكلو بروبان ، وتلك التى تقع فى سحابة π لنظام أروماتى تعتبر شديدة الستر ، وقد تكون لبعضها δ سالبة القيمة .

مساحات القمم النسبية ، احصاء ذرات الهيدروجين :

تتناسب المساحة التى تقع تحت منحنى إشارة ما تناسباً طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين المتكافئة التى تعطى هذه الإشارة . ومن أمثلة ذلك المركب $C_6H_5^aCH_2^bC(CH_3^c)_3$ الذى يوجد به خمسة بروتونات أروماتية (a) ، وبروتونين بنزيليين (b) ، وتسعة بروتونات متكافئة فى مجموعات المثيل (c) . ويوضح طيف الرنين النووى المغنطيسى ثلاث قمم للأنواع الثلاثة المختلفة من الهيدروجين وهى تظهر عند (a) δ = ٧٫١ (هيدروجين أروماتى) ، (b) δ = ٢٫٢ (هيدروجين بنزيل) ، (c) δ = ٠٫٩ (هيدروجين ١°) . والمساحات النسبية التى تقع تحت هذه القمم هى a : b : c = ٥ : ٢ : ٩ . ويقوم جهاز الرنين النووى المغنطيسى بتكامل هذه المساحات كما يلى : عندما لا تكون هناك إشارة ، يقوم الجهاز برسم خط أفقى ، وعند الوصول إلى إشارة يصعد هذا الخط رأسياً ، ثم يستوى عندما تنتهى الإشارة . وتعطى المساحة من هضبة إلى أخرى المساحة النسبية . أنظر مسألة ١٢ — ٦٢ للاطلاع على طيف معطى الرنين النووى المغنطيسى يوضح التكامل .

مسألة ١٢ — ٢١ اقترح تركيباً للمركب (C_9H_{12}) الذى يعطى قمم الرنين النووى المغنطيسى عند δ = ٧٫١ ، ٢٫٢ ، ١٫٥ ، ٠٫٩ ppm .

• تبين القيمة ٧,١ ذرات الهيدروجين المتصلة بحلقة البنزين . وتبين الصيغة وجود ثلاث ذرات كربون أخرى وهى قد تتصل بالحلقة كما هو موضح فيما يلى (مع افتراض أنه طالما كانَ المركب الكيل بنزين ، فان جميع ذرات الهيدروجين الأروماتية تكون متكافئة) .

(١) ثلاث مجموعات مثيل فى ثلاثى مثيل بنزين $(CH_3^a)_3C_6H_3^b$

(٢) مجموعة CH_3 وأخرى CH_2CH_3 فى $CH_3^aC_6H_4^bCH_2^cCH_3^d$

(٣) مجموعة $CH_3CH_2CH_2$ فى $C_6H_5^aCH_2^bCH_2^cCH_3^d$

(٤) مجموعة $CH(CH_3)_2$ فى $C_6H_5^aCH^b(CH_3^c)_2$

ويمكن استبعاد المركبين (١) ، (٤) وذلك لأنهما يعطيان إشارتين ، وثلاث إشارات على الترتيب بدلا من الإشارات الأربع المشاهدة . وعلى الرغم من أن المركب (٢) يعطى أربع إشارات ، إلا أن ذرات الهيدروجين H^a ، H^c عبارة عن ذرات بنزيلية مختلفة ، ويجب أن يعطى هذا المركب إشارتين فى المنطقة ٣,٠ – ٢,٢ ppm بدلا من الإشارة المفردة المشاهدة ، وبذلك يمكن استبعاد المركب (٢) . والمركب (٣) هو المركب الوحيد الذى يعطى الإشارات الأربع المشاهدة عملياً . مع الإزاحة الكيميائية المناسبة .

مسألة ١٢ – ٢٢ ما هو المركب (C_7H_8O) الذى يعطى إشارات الرنين النووى المغنطيسى عند δ = ٧,٣ ، ٤,٤ ، ٣,٧ ppm ذات الشدة النسبية ٧ : ٢,٩ : ١,٤ على الترتيب ؟

• الشدة النسبية للأنواع الثلاثة المختلفة من ذرات الهيدروجين تصبح ٥ : ٢ : ١ عند قسمتها على ١,٤٠ ويعنى هذا أن خمس ذرات من الهيدروجين تساهم فى δ = ٧,٣ ، وتساهم ذرتان من الهيدروجين فى δ = ٤,٤ ، بينما تساهم ذرة واحدة من الهيدروجين فى δ = ٣,٧ ويبلغ مجموع هذه الذرات ثمانية مما يتمشى مع صيغة المركب . والذرات الخمس الأولى عند δ = ٧,٣ ، ذرات أروماتية ، وهى تدل على وجود حلقة بنزين C_6H_5 فى المركب . ويمثل الجزء الباقى من المعادلة المجموعة CH_2OH ، ذرة الهيدروجين التى أعطت القيمة δ = ٣,٧ جزء من مجموعة OH ، فى حين أن ذرتى الهيدروجين عند δ = ٤,٤ ذرتان بنزيليتان فى موضع ألفا بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل . والمركب هو الكحول البنزيلى $C_6H_5CH_2OH$.

انقسام القمم ، ازدواج الحركة المغزلية PEAK SPLITTING; SPIN-SPIN COUPLING

نتيجة لازدواج الحركة المغزلية ، فإن معظم أطياف الرنين النووى المغنطيسى لا تظهر بها قمم بسيطة ، ولكن تظهر بها مجموعات من القمم التى تميل إلى التجمع حول بعض قيم δ المعينة . ولكى نرى الكيفية التى يتم بها هذا الازدواج ، دعنا نختبر الفتات الجزيئى التالى .

$$-\overset{|}{C}H^a-\overset{|}{C}H_2^b$$

التى توجد فى عدد كبير جدا من الجزيئات المتشابهة . وقد تزاح الإشارة الناشئة من H^b قليلا إما تجاه المجال المرتفع وإما تجاه المجال المنخفض ، ويعتمد ذلك على ما إذا كانت الحركة المغزلية لذرة الهيدروجين H^a فى عكس اتجاه المجال المستخدم أو فى اتجاهه . وبما أن ذرة الهيدروجين H^a تكون حركتها المغزلية فى نصف عدد الجزيئات فى اتجاه ↑ وفى النصف الآخر فى اتجاه ↓ ، فإن ذرة الهيدروجين H^b تظهر على هيئة إشارة مزدوجة بدلا من إشارة مفردة . وبما أن هذا التأثير متبادل ، فان ذرتى الهيدروجين H^b تسببان كذلك انقسام إشارة H^a ، وبذلك تكون هناك أربع حالات مغزلية متساوية الاحتمال تقريباً لذرتى الهيدروجين H^b:

$$\uparrow\uparrow; \quad \underline{\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow}; \quad \downarrow\downarrow$$

ونظراً لأن الحالتين المغزليتين اللتين فى الوسط ، لهما نفس الأثر ، فإن الإشارة الصادرة عن H^a تنقسم إلى ثلاثية شدتها النسبية ١ : ٢ : ١ . أما فى الفتات الجزيئى

$$-\overset{|}{C}H^a-CH_3^b$$

فتظهر ذرات الهيدروجين الثلاث H^b على هيئة إشارة زوجية بسبب تأثير ذرة الهيدروجين المفردة H^a ، ولكن ذرة الهيدروجين H^a تظهر على هيئة إشارة رباعية تحت تأثير ذرات الهيدروجين الثلاث H^b التى قد تكون حركتها المغزلية كما يلى :

الشدة	↓↓↓	↑↓↓ ، ↓↓↑ ، ↓↑↓	↑↑↓ ، ↑↓↑ ، ↓↑↑	↑↑↑
	1	3	3	1

وتكامل هذه الإشارة الرباعية بأكلها لذرة هيدروجين واحدة .

ويحدث ازدواج الحركة المغزلية عادة ، وليس دائماً ، بين ذرات الهيدروجين غير المتكافئة التى تقع على ذرات متجاورة . وبصفة عامة ، إذا كان هناك عدد ن من ذرات الهيدروجين المتكافئة التى تؤثر فى قمة إحدى ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرة كربون مجاورة ، فإن هذه القمة تنقسم إلى ن + ١ من القمم . والإشارة المتعددة المتناسقة ، ما هى إلا حالة مثالية ، وهى لا تشاهد دائماً فى التجارب العملية .

مسألة ١٢ — ٢٣ فى أى من الجزيئات التالية يمكن مشاهدة ازدواج الحركة المغزلية ؟ وإذا كان انقسام القمم مشاهداً فاذكر تعدد كل نوع من ذرات الهيدروجين .

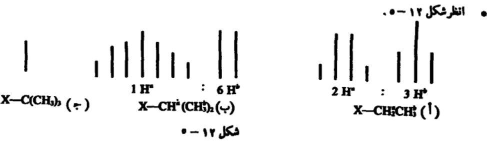
(أ) $ClCH_2CH_2Cl$ (ب) $ClCH_2CH_2I$ (جـ) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2Br$

(د) H(Br)C=C(Br)H (هـ) H(Br)C=C(Cl)H (و) I(Cl)C=C(H)H

• لا يلاحظ انقسام القمم فى (أ) أو فى (د) لاحتواء كل منهما على ذرات هيدروجين متكافئة ، وكذلك لا يلاحظ فى (جـ) لعدم وجود ذرات هيدروجين غير متكافئة على ذرات كربون متجاورة . أما فى (ب) فإن ذرتى الهيدروجين فى مجموعة CH_2 غير متكافئتين ، وتنقسم إشارة كل منهما إلى ثلاثية (ن = ٢ ؛ ن + ١ = ٣) . وذرتا الهيدروجين فى (هـ) غير متكافئتين وتنقسم كل منهما إلى إشارة مزدوجة . وفى (و) تكون ذرتا الهيدروجين الفاينيليتان غير متكافئتين لأن واحده منهما سس بالنسبة لذرة الكلور والأخرى سس بالنسبة لذرة اليود ، وتنقسم كل منهما إلى إشارة مزدوجة ، وفى هذه الحالة تقع ذرتا الهيدروجين المتفاعلتان على نفس ذرة الكربون .

مسألة ١٢ — ٢٤ ارسم مخطط لأنماط الازدواج توضح فيه الإزاحات الكيميائية النسبية المشاهدة لكل من المجموعات الألكيلية الشائعة التالية : (أ) أثيل CH_2CH_3— ، (ب) إيسوبروبيل $CH(CH_3)_2$— ، (جـ) بيوتيل ثلاثى $(CH_3)_3$—.

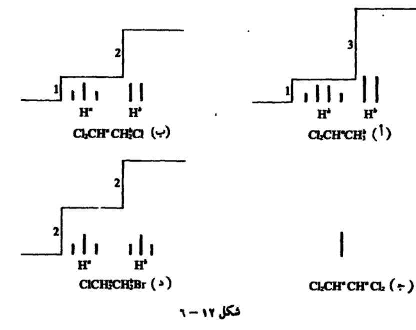
• انظر شكل ١٢ — ٥ .



شكل ١٢ — ٥

مسألة ١٢ — ٢٥ ارسم طيف الرنين النووى المغنطيسى المتوقع (كما فى مسألة ١٢ — ٢٤) الذى يوضح التكامل لكل من (أ) ١،١ — ثنائى كلورو إيثان ، (ب) ١،١،٢ — ثلاثى كلورو إيثان ، (جـ) ١،١،٢،٢ — رباعى كلورو إيثان . (د) ١ — برومو — ٢ — كلورو إيثان .

• انظر شكل ١٢ – ٦ . ذرات الهيدروجين H^a فى (د) تظهر فى مجال أقل من H^b لأن ذرة الكلور ساحبة للألكترونات أقوى من ذرة البروم .



شكل ١٢ – ٦

مسألة ١٢ – ٢٦ لماذا يشاهد انقسام القمم فى ٢ – مثيل بروبين ولا يشاهد فى ١ – كلورو – ٢,٢ – ثنائى مثيل بروبان ؟

• فى المركب $(CH_3^a)_3C—CH_2^bCl, H^a$ ، لا تزدوج ذرات الهيدروجين H^a ، H^b ، لأنها لا تقع على ذرات كربون متجاورة ، وتعتبر بعيده جداً عن بعضهما البعض. أما فى المركب

$$\begin{matrix} CH_3^a & & H^b \\ & C{=}C & \\ CH_3^a & & H^b \end{matrix}$$

فإنه بالرغم من أن H^a ، H^b لا تقعا على ذرتى كربون متجاورتين ، إلا أن الازدواج ينتقل خلال الكترونات π .

مسألة ١٢ – ٢٧ يزدوج الفلور مع الهيدروجين بنفس الطريقة التى تفعل بها ذرات الهيدروجين الأخرى . تنبأ بالانقسام الذى يحدث فى طيف الرنين النووى المغنطيسى للمركب ٢ , ٢ – ثنائى فلورو بروبان

• فى المركب $CH_3^aCF_2CH_3^a$ ، تقوم ذرتا الفلور بقسمة ذرات الهيدروجين H^a إلى ثلاثية ١ : ٢ : ١ ، وعند تعيين إشارة الفلور بمسبار خاص ، سنجد أنها إشارة سباعية .

مسألة ١٢ – ٢٨ لا يعطى الديوتيريوم أية إشارة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى البروتونى وهو لا يؤدى كذلك إلى حدوث انقسام للبروتونات المجاورة . وهكذا تبدو ذرات الديوتيريوم وكأنها غير موجودة على الإطلاق . ما هو الفرق بين طيف الرنين النووى المغنطيسى لكل من CH_3CHDCl ، CH_3CH_2Cl ؟

• أنظر مسألة ١٢ – ٢٤ (أ) للاطلاع على طيف CH_3CH_2Cl. أما مركب $CH_3^aCH^bDCl$ ، فله إشارة مزدوجة للهيدروجين H^a ، كما أن له إشارة رباعية للهيدروجين H^b فى المجال المنخفض.

مسألة ١٢ – ٢٩ الشكل الفراغى المضاد الثابت لمركب CH_3CH_2Cl يظهر به عدم تكافؤ بين ذرات الهيدروجين فى مجموعة المثيل .

وتوجد ذرة الهيدروجين H^* فى وضع مضاد بالنسبة لذرة الكلور فى حين أن ذرتى الهيدروجين H_A توجدا فى وضع جوش . ما السبب فى أن H^* لا تعطى إشارة مختلفة عن إشارات ذرات الهيدروجين H_A ؟ (بدلا من ذلك ، تعطى ذرات الهيدروجين الثلاث إشارة ثلاثية متكافئة) .

• يتم الدوران حول الرابطة C—C بسرعة فى درجات الحرارة المعتادة . ويعتبر قياس طيف الرنين النووى المغنطيسى بالمطياف عملية بطيئة نوعا ما . ولهذا فإن المطياف يقيس متوسط الحالات التى قد يوجد عليها الجزئ ، وهى تتشابه بالنسبة لكل ذرة هيدروجين : ⅓ مضاد ، ⅔ جوش .

مسألة ١٢ – ٣٠ ما هى المعلومات التى تستنتجها من أن إشارة واحدة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى لمركب ٢,٢,٦,٦ – رباعى ديوتيروبرومو سيكلو هكسان تتغير إلى إشارتين صغيرتين إذا ما عين الطيف فى درجات الحرارة المنخفضة ؟

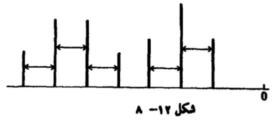
• عندما تتغير الحلقة شكلها الفراغى من أحد أشكال المقعد إلى شكل آخر ، فإن البروتون المتصل بالمجموعة Br—C—H* يغير وضعه ، من الوضع الرأسى إلى الوضع الاستوائى (شكل ١٢ – ٧) . ولكل من ذرة الهيدروجين الرأسية والاستوائية إزاحة كيميائية مختلفة ، ولكن عند درجة حرارة الغرفة ، تلف الحلقة بسرعة كبيرة مما لا يسمح للآلة باكتشاف الفرق ، ولهذا فان الآلة تقيس الحالة المتوسطة . أما عند درجات الحرارة المنخفضة ، فإن العملية تصبح بطيئة بدرجة تكفى السماح للآلة بالتقاط إشارتى H_{ax} (الرأسية) ، H_{eq} (الاستوائية) المختلفتين . وتستخدم ذرات الديوتيريوم لتأكيد أن الهيدروجين تحت الدراسة يعطى إشارة مفردة .

شكل ١٢ – ٧

ثوابت الازدواج

يبين شكل ١٢ – ٨ ملخصا لطيف الرنين النووى المغنطيسى لمركب CH_3CH_2Cl باستخدام خط رأسى لكل قمة .

وتكون المسافات الفاصلة بين الخطوط فى الإشارة المتعددة ثابتة بشكل عملى ، وعلاوة على ذلك ، تكون المسافة الفاصلة بين كل إشارة متعددة مزدوجة ثابتة كذلك . وتسمى هذه المسافة الثابتة بثابت الازدواج J ويعبر عنه بالهرتز Hz . وتعتمد قيمة ثابت الازدواج على العلاقات التركيبية لذرات الهيدروجين المزدوجة وهو يستخدم كأداة نافعة لإثبات التركيب . ويحتوى جدول ١٢ – ٥ على بعض القيم النموذجية .



شكل ١٢– ٨

مسألة ١٢ – ٣١ المركب C_2H_2BrCl له إشارتان مزدوجتان ، J = ١٦ Hz . اقترح تركيباً لهذا المركب .

الاحتمالات الثلاثة التي توضح قيم J لإشارتين مزدوجتين هي :

Br(H)C=C(H)Cl	H(Br)C=C(H)Cl	Br(Cl)C=CH₂
ترانس H	سس H	فاينيل H — توأم
J = ١٣ – ١٨ H_z	J = ٧ – ١٢ H_z	J = صفر – ٣ H_z

وتتمشى هذه البيانات مع أيسومر الترانس .

جدول ١٢ – ٥

J/Hz	نوع ذرات الهيدروجين
≃ ٧	H—C—C—H (دوران حر حول C—C)
١٣ – ١٨	ترانس H–C=C–H
٧ – ١٢	سس H–C=C–H
صفر – ٣	=CH₂
	ذرات هيدروجين الفنيل
٦ – ٩	أورثو
١ – ٣	ميتا
صفر – ١	بارا

١٢ ـ ٥ طيف الكتلة MASS SPECTROSCOPY

قد يفقد الجزئ الكترون عند تعريضه لطاقة كافية ليعطي شقاً – كاتيوني ، وقد يتعرض هذا الكاتيون بعد ذلك إلى تفتيت روابطه المختلفة . ويجعل هذه العمليات من طيف الكتلة أداة نافعة لإثبات التركيب . ويتم تحويل الجزيئات الأصلية (RS) وهي في حالتها البخارية ، إلى أيونات بواسطة شعاع من الألكترونات النشيطة (e^-) .

$$R{:}S + e^- \longrightarrow 2e^- + R{\cdot}S^+ \longrightarrow R\cdot + S^+ \quad \text{or} \quad R^+ + S\cdot$$

الجزئ الأصلي — الشق الكاتيوني الأصلي — فتات أيوني

وقد يتفتت بعد ذلك عدد من الشقوق الكاتيونية الأصلية الناتجة ($R.S^+$) لتعطي كاتيونات أخرى وبعض الأصناف المتعادلة . وتستطيع فتات الأيونات هي الأخرى أن تدخل بعد ذلك في عمليات انكسار الروابط ، معطية بذلك كاتيونوت أخرى أصغر حجما

وبعض الأصناف المتعادلة الأخرى . وتعطى هذه الأيونات المختلفة قمما حادة فى منحنى طيف الكتلة عند قيم معينة من m/e (ناتج قسمة الكتلة m على الشحنة e) ، ويمثل الارتفاع النسبى (الشدة) لهذه القمم ، الوفرة النسبية التى توجد بها هذه الكاتيونات . وتبلغ شحنة معظم الكاتيونات + ١ (شحنة موجبة واحدة) ولذلك فإن أغلب القمم يمكن أن تمثل كتل هذه الكاتيونات . وتميل عملية التفتيت إلى تكوين الكاتيونات الأكثر ثباتا ، ولذلك فإن أكثر الكاتيونات وفرة هى أكثرها ثباتاً .

وتعتبر أكبر قيم m/e المشاهدة ممثلة للوزن الجزيئى لجزىء الأصل (RS) ، إلا إذا حدث وتفتتت جميع الأيونات الأصلية ، وهذا نادر الحدوث . ويتغاضى هذا التعميم عن الوجود الطبيعى النظائر فى المركب الأصل ، حيث تبلغ فرصة العثور على ذرة كربون ^{13}C فى أى جزىء عضوى حوالى ١,١١ ٪ ، فى حين تبلغ فرصة العثور على ذرتين ضئيلة جداً ويمكن إهمالها . وعلى هذا فإن الآلة تكتشف قمة صغيرة عند m_{RS} + ١ بسبب وجود المركب الأصل المحتوى على كربون ^{13}C . وتبلغ فرص العثور على ^{2}H فى أى جزىء حداً ضئيلا يمكن إهماله .

وتعتبر الكتل والتراكيب المحتملة للفتات الكاتيونى ، خاصة تلك الأكثر ثباتاً ، إشارات تدل على تركيب الجزىء الأصل ، ومع ذلك ، فقد تؤدى الكاتيونات إلى تعقيد هذه التفسيرات .

ويعتبر طيف الكتلة ، مثل طيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء ، من الخواص الفريدة المستخدمة فى التعرف على المركبات المعروفة وغير المعروفة .

مسألة ١٢ – ٣٢ (أ) ما هى الصيغ التركيبية المحتوية على الكربون والهيدروجين فقط التى يمكن أن تتناسب مع كاتيون له m/e تساوى (i) ٤٣ ، (ii) ٦٥ ، (iii) ٩١ ؟ (افترض أن e = + ١) . (ب) ما هى صور الاتحاد بين C ، H ، N التى تفسر قيم m/e التالية : . (i) ٤٣ ، (ii) ٥٧ ؟ (افترض أن e = + ١) .

• (أ) اقسم على ١٢ لتحصل على عدد ذرات الكربون ، ويمثل الوزن الباقى ذرات الهيدروجين . ((i) $C_3H_7^+$, (ii) $C_5H_5^+$, (iii) $C_7H_7^+$).

(ب) (i) عند وجود ذرة واحدة من النتروجين ، فإنه بطرح ١٤ تتبقى كتلة قيمتها ٢٩ ، ويعنى هذا وجود ذرتين من الكربون (كتلتهما ٢٤) ، وعلى هذا فالصيغة هى $C_2H_5N^+$. وإذا وجدت ذرتان من النتروجين ، فالصيغة هى $CH_3N_2^+$ ‎(ii) أو $CH_3N_3^+, C_2H_5N_2^+$ أو $C_3H_7N^+$.

مسألة ١٢ – ٣٣ (أ) هل الأيونات الأصلية (الجزيئية) RS^+ للهيدروكربونات لها قيم m/e فردية ؟ (ب) إذا احتوى RS^+ على الكربون والهيدروجين والأكسجين فقط ، فهل تكون قيمة m/e لهذا الكاتيون فردية أم زوجية ؟ (جـ) إذا احتوى RS^+ على الكربون والهيدروجين والنتروجين فقط ، فهل تكون قيمة m/e فردية أم زوجية ؟ (د) لماذا لا يمكن أن تكون $C_2H_7^+$ الصيغة الممثلة لأيون له m/e = ٣١ ، وماذا يكون هذا الأيون ؟

• (أ) لا . يجب أن تحتوى الهيدروكربونات وأيوناتها الأصلية على عدد زوجى من ذرات الهيدروجين : C_nH_{2n+2} ، C_nH_{2n} ، C_nH_{2n-2} ، C_nH_{2n-6} وهكذا. وبما أن الكتلة النسبية لذرة الكربون زوجية (١٢) فان قيمة m/e يجب أن تكون زوجية .

(ب) وجود الأكسجين فى صيغة ما لا يغير نسبة الكربون إلى الهيدروجين ، وبما أن كتلة الأكسجين زوجية (١٦) فإن كتلة RS^+ المحتوى على C ، H ، O يجب أن تكون زوجية .

(جـ) وجود كل ذرة من النتروجين (١٤) يقتضى وجود ذرة هيدروجين إضافية ($C_nH_{2n+3}N, C_nH_{2n+1}N, C_nH_{2n-1}N$). وعلى هذا الأساس ، إذا كان عدد ذرات النيتروجين فردياً يكون عدد ذرات الهيدروجين فردياً كذلك ، وقيمة m/e فردية هى الأخرى . ويحتاج العدد الزوجى من ذرات النيتروجين إلى وجود عدد زوجى من ذرات الهيدروجين ، وقيمة زوجية من m/e . وتنطبق هذه الشروط على الأيونات الأصلية فقط ، وليس على الفتات الأيونى .

(د) أكبر عدد من ذرات الهيدروجين يمكن ارتباطه بذرتين من الكربون هو ست ذرات (C_2H_6). وبعض الاحتمالات هي CH_3O^+ ، CH_4N^+.

مسألة ١٢ — ٣٤ عين الالكترون الذى يحتمل فقده عند تأين المركبات التالية ؟ أكتب تركيباً الكترونيا للأيون RS^+، (أ) CH_4 ، (ب) CH_3CH_3 ، (ج) $H_2C{=}CH_2$ ، (د) CH_3Cl ، (هـ) $H_2C = O$.

• الألكترون الشاغل للأوربتال الجزيئ ذو الطاقة العليا ، هو أكثر الألكترونات عرضة للفقد . والطاقات النسبية للألكترونات هي $\sigma < \pi < n$ (مسألة ١٢ — ٣) . وإذا خلا المركب من الكترونات n أو π فإن الإلكترون الذى يحتمل فقده يأتى من رابطة سيجما ذات أعلى طاقة .

(أ) $H{:}\overset{H}{\underset{H}{\dot{C}}}{:}H$ (+ تمثل الشحنة الناتجة عن الالكترون المفقود) .

(ب) $H{:}\overset{H}{\underset{H}{C}}{\cdot}\overset{H}{\underset{H}{C}}{:}H$ (رابطة C—C أضعف من رابطة C—H) .

(ج) $H_2C\overset{+}{\cdot}CH_2$ (يأتى الألكترون من رابطة π) .

(د) $H_3C{:}\ddot{Cl}{\dot{}}^+$ (يتم فقد الكترون n) .

(هـ) $H_2C{=}\dot{O}^+$ (يتم فقد الكترون n) .

مسألة ١٢ — ٣٥ اكتب معادلات تشتمل على النقط الألكترونية لكل من الفتات المستخدم فى شرح ما يلى :

(أ) أيسوبيوتان ، وهو الكان متفرع السلسلة تعطى ، له قمة RS^+ ذات شدة أكثر انخفاضاً من مثيلتها فى حالة ن — بيوتان ، وهو الكان غير متفرع نموذجى . (ب) جميع الكحولات ١° RCH_2CH_2OH ، لها فتات كاتيونى بارز عند m/e = ٣١ . (ج) كل الهيدروكربونات من نوع $C_6H_5CH_2R$ ، لها فتات رئيسى عند m/e = ٩١ . (د) الألكينات من نوع $H_2C{=}CHCH_2R$ لها فتات كاتيونى بارز عند m/e = ٤١ . (هـ) الألدهيدات من نوع

$$R{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O$$

لها قمم ذات شدة عند $(m/e)_{RS}-1$ ، m/e = ٢٩ .

(أ) يكون كسر الرابطة C—C أكثر احتمالا من كسر الرابطة C—H ويمكن تمثيل تفتيت RS^+ للأيسوبيوتان كما يلى :

$$(H_3C)_2\overset{H}{\overset{|}{C}}{\cdot}^{+}CH_3 \longrightarrow (H_3C)_2\overset{H}{\overset{|}{C}}{}^{+} + \cdot CH_3$$

وهو يعطى ٢° R^+ أكثر ثباتاً عن ١° R^+ الناتج من ن — بيوتان

$$H_3C\overset{H}{\underset{H}{C}}{\cdot}^{+}\overset{H}{\underset{H}{C}}CH_3 \longrightarrow H_3C\overset{H}{\underset{H}{C}}{}^{+} + \cdot CH_2CH_3$$

وعل هذا ، فإن RS^+ الناتج من الأيسوبيوتان يتفتت بسهولة أكثر من تفتت RS^+ الناتج من ء — بيوتان ، ولا يعيش إلا القليل من فتات RS^+ للأيسوبيوتان . ونتيجة لذلك ، فإن الأيسوبيوتان ، وهو يعتبر نموذجاً للألكانات متفرعة السلسلة ، تكون قمة RS^+ الناتجة منه أقل شدة من مثيلتها لمركب ء — بيوتان

(ب)

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}:\ddot{C}H_2\ddot{O}H \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot + \overset{+}{C}H_2\ddot{O}H \longleftrightarrow H_2C=\overset{+}{O}H \quad m/e = 31$$

ذرة الكربون موجبة الشحنة $A-\overset{+}{C}-$ المجاورة للأكسجين يجرى تثبيتها بواسطة ارتباط π الممتد (الرنين) . وعادة ما يدخل RS^+ الناتج من الكحولات فى عملية كسر الرابطة التالية

$$\overset{\bullet}{C} | \overset{\bullet}{C}-OH$$

(ج) كاتيون سيكلوهبتاترايينايل أروماتى أكثر ثباتاً m/e = ٩١

$$C_6H_5:\underset{H}{\overset{H}{C}}:R \longrightarrow R\cdot + C_6H_5:CH_2^+ \longrightarrow (+)$$

بنزيل ثابت R^+

(د)

$$H_2C\overset{+}{=}CH-\underset{H}{\overset{H}{C}}:R \longrightarrow H_2C=CH-\overset{+}{C}H_2 + \cdot R$$

كاتيون أليل ثابت m/e = ٤١

(هـ) $(m/e = (m/e)_{RS} - 1)$ أيونات أسيلونيوم ثابتة (m/e = ٢٩)

$$R\overset{H}{C}=\ddot{O}: \xrightarrow{(1)\ -H\cdot} R-\overset{+}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow R-C\equiv\overset{+}{O}$$

$$\xrightarrow{(2)\ -R\cdot} \underset{H}{\overset{+}{C}}=\ddot{O}: \longleftrightarrow H-C\equiv\overset{+}{O}$$

مسألة ١٢ — ٣٦ لماذا يحتاج الأمر إلى أقل من ١ مليجرام من المركب لإجراء التحليل الطيفى الكتلة ؟

• يتم أخذ عدد قليل نسبياً من الجزيئات لمنع الاصطدام والتفاعل بين الفتات . وقد يؤدى الاتحاد بين الفتات إلى تكوين أيونات ذات كتلة أكبر من RS^+ ، مما يجعل من المستحيل أن نعين الكتلة الجزيئية النسبية . كذلك قد يصبح النمط الذى تحدث به عملية التفتيت أكثر اضطرابا .

مسألة ١٢ — ٣٧ اقترح تراكيباً لثلاثة من القمم (٨٦ ، ٤٣ ، ٤٢) فى طيف الكتلة لمركب ء — هكسان .

• RS الهكسان العادى $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ، كتلته ٨٦ . وعند انقسامه إلى نصفين يعطى $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ وكتلته ٤٣ . أما الفتات التى كتلته ٤٢ ، فقد يتكون من ثلاث مجموعات CH_2 من منتصف السلسلة $CH_2CH_2CH_2^+$.

مسألة ١٢ – ٣٨ أذكر تركيب المركب $C_{10}H_{12}O$ الذى يعطى طيف كتلته قيم m/e = ١٥ ، ٤٣ ، ٥٧ ، ٩١ ، ١٠٥ ، ١٤٨ .

• القيمة التى تساوى ١٥ تدل على مجموعة CH_3 . ونظراً لأن ٤٣ – ١٥ = ٢٨ ، وهى كتلة مجموعة C=O ، فإن القيمة ٤٣ قد تعنى وجود مجموعة أسيتيل CH_3CO فى المركب . وتمثل أعلى قيمة وهى ١٤٨ الكتلة النسبية الجزيئية . وعند فصل مجموعة أسيتيل (m/e = ٤٣) من القيمة الكبرى ١٤٨ يتبقى m/e = ١٠٥ وهى إحدى القمم المشاهدة . ويلى ذلك القيمة الأقل وهى ٩١ والفرق بينها وبين ١٠٥ = ١٤ ، ويعنى هذا وجود مجموعة CH_2 مرتبطة بمجموعة الأسيتيل . وعلى هذا الأساس نجد لدينا CH_3COCH_2 ومجموعها ٥٧ ، ويتبقى عندنا ١٤٨ – ٥٧ = ٩١ وهى قيمة تحتاج إلى تفسير . وقد تكون هذه القيمة $C_7H_7^+$ على الأغلب ، وهى قد تنتج من كاتيون البنزيل الثابت $C_6H_5CH_2$ ، ويصبح تركيب المركب هو $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-C_6H_5$.

مسألة ١٢ – ٣٩ كيف يمكن لطيف الكتلة أن يميز بين مشتقات الديوتيريوم الثلاثة لمركب إثيل مثيل كيتون ؟

(١) $DCH_2CH_2COCH_3$ (٢) $CH_3CH_2COCH_2D$ (٣) $CH_3CHDCOCH_3$

يوضح جدول ١٢ – ٦ القيم المتوقعة لكل مركب ، ولكل منها مجموعة مختلفة من القمم .

جدول ١٢ – ٦

$DCH_2CH_2COCH_3$	$CH_3CH_2COCH_2D$	$CH_3CHDCOCH_3$	m/e
CH_3^+	CH_3^+	CH_3^+	١٥
DCH_2^+	DCH_2^+	—	١٦
—	$CH_3CH_2^+$	—	٢٩
$DCH_2CH_2^+$	—	CH_3CHD^+	٣٠
CH_3CO^+	—	CH_3CO^+	٤٣
—	DCH_2CO^+	—	٤٤

مسألة ١٢ – ٤٠ توجد إحدى القمم البارزة فى طيف الكتلة لمركب ٣ – مثيل – ٢ – فنيل بيوتان عند m/e = ١١٩ . إلى أى فتات كاتيونى تعزى هذه القمة ؟ اشرح كيف يتم الكسر ليكون هذا الأيون .

RS الأصل هو

$$C_6H_5-\overset{\alpha}{C}(CH_3)_2-\overset{\beta}{C}H_2CH_3$$

ويعطى الكسر بين C^{α} ، C^{β} الكاتيون $C_6H_5\overset{+}{C}(CH_3)_2$ حيث m/e = ١١٩

مسائل اضافية

مسألة١٢ — ٤١ قارن نوع المطياف مع نوع المعلومات التى يمكن أن يسترشد بها الكيميائى .

١ — الكتلة	(أ) المجموعات الوظيفية
٢ — الأشعة تحت الحمراء	(ب) الكتلة الجزيئية النسبية
٣ — الأشعة فوق البنفسجية	(جـ) بيئة البروتونات
٤ — الرنين النووى المغنطيسى	(د) الازدواج

• ١ (ب) ، ٢ (أ) ، ٣ (د) ، ٤ (جـ) .

مسألة ١٢ — ٤٢ ما هى القمم فى طيف الأشعة تحت الحمراء التى تميز السيكلوهكسان عن السيكلو هكسين ؟

• يقع أحد امتدادات $C—H$ فى السيكلو هكسين فوق ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ (($H—C_{sp^2}$)) ، أما فى السيكلوهكسان فتقع امتدادات $C—H$ تحت ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ ، ($H—C_{sp^3}$) ويقع امتداد $C = C$ فى السيكلو هكسين عند حوالى ١٦٥٠ سم$^{-1}$.

مسألة ١٢ — ٤٣ يعطى طيف الكتلة لمركب يحتوى على C ، H ، O ، N قيمة قصوى m/e = ١٢١ . ويعطى طيف هذا المركب فى الأشعة تحت الحمراء قمما عند ٧٠٠ ، ٧٥٠ ، ١٥٢٠ ، ١٦٨٥ ، ٣١٠٠ سم$^{-1}$ كما يعطى قمة توأمية عند ٣٤٤٠ سم$^{-1}$. ما هو التركيب المناسب لهذا المركب ؟

• الكتلة الجزيئية النسبية ١٢١ . وبما أن هذه الكتلة تمثل عدداً فردياً ، فلابد وأن يكون هناك عدد فردى من ذرات النتروجين (مسألة ١٢ — ٣٣ (جـ)) . وتدل بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء على وجود المجموعات التالية :

١٥٢٠ سم$^{-1}$: حلقة أروماتية (المدى ١٤٥٠ — ١٦٠٠ سم$^{-1}$) .
١٦٨٥ سم$^{-1}$: امتداد $C=O$ فى تركيب الأميد $=N—CO—$ (المدى ١٦٣٠ — ١٦٩٠ سم$^{-1}$) .
٣١٠٠ سم$^{-1}$: رابطة $C—H$ أروماتية (المدى ٣٠٠٠ — ٣١٠٠ سم$^{-1}$) .
٣٤٤٠ سم$^{-1}$: $N—H$ فى الأمين أو الأميد (المدى ٣٣٠٠ — ٣٥٠٠ سم$^{-1}$) .
٧٠٠ — ٧٥٠ سم$^{-1}$: مجموعة فنيل أحادية الاستبدال .

وتعنى القمة التوأمية الناتجة عن الامتداد المتناسق والامتداد المضاد للتناسق لمجموعة $N—H$ ، وجود مجموعة NH_2. وبتجميع هذه المعلومات معاً ، نجد أن المركب هو البنزاميد .

$$C_6H_5—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2$$

مسألة ١٢ — ٤٤ تظهر فى طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ساليسلات المثيل $o\text{-}HOC_6H_4COOCH_3$ عدة قمم عند ٣٣٠٠ ، ١٧٠٠ ، ٣٠٥٠ ، ١٥٤٠ ، ١٥٩٠ ، ٢٩٩٠ سم$^{-1}$. إنسب هذه القمم إلى التراكيب التالية : (أ) CH_2 ، (ب) $C=O$ ، (جـ) مجموعة OH متصلة بحلقة ، (د) حلقة أروماتية .

• (أ) ٢٩٩٠ سم$^{-1}$ ، (ب) ١٧٠٠ سم$^{-1}$ ، (جـ) ٣٣٠٠ سم$^{-1}$ ، (د) ٣٠٥٠ ، ١٥٤٠ ، ١٥٩٠ سم$^{-1}$.

مسألة ١٢ — ٤٥ احسب ϵ_{max} لمركب امتصاصيته القصوى (A) = ١,٢ ، إذا علم أن طول الخلية (l) = ١,٠ سم ، والتركيز = ١,٩ مليجرام لكل ٢٥,٠ سم^3 من المحلول . القيمة الكبرى فى طيف الكتلة لهذا المركب تظهر عند m/e = ١٠٠ .

• الكتلة الجزيئية النسبية (Mr) = ١٠٠ ولهذا فإن الكتلة المولارية (M) = ١٠٠ جم مول$^{-1}$ وكما هو متعارف عليه فإن الامتصاصية المولارية (ϵ) يعبر عنها كما يلى :

$\frac{A}{cl} = \in$ بشرط أن يعبر عن التركيز (c) بمول dm^{-3} ، ويعبر عن (l) بالسنتيمتر

$$C = \frac{\omega}{MV} = \frac{(١,٩ \times ١٠^{-٣})}{(٠,٠٢٥)\times(١٠٠)} = ٧,٦ \times ١٠^{-٤}$$ مول $d\ m^{-3}$

إذن $$\frac{A}{cl} = \in = \frac{١,٢}{(١,٠)\times(٧,٦\times ١٠^{-٤})} = ١,٦ \times ١٠^{٣}$$

مسألة ١٢ – ٤٦ يعتبر الميثانول مذيباً جيداً لتعيين الطيف فى الأشعة فوق البنفسجية ، وليس كذلك بالنسبة للأشعة تحت الحمراء . لماذا ؟

• يمتص الميثانول فى الأشعة فوق البنفسجية عند ١٨٣ nm ، وهذه القيمة أقل من ١٩٠ nm وهى القيمة التى لا تعمل تحتها معظم أجهزة الطيف ، ولهذا لا يتدخل الميثانول فى القياس . ولا يمكن استعمال الميثانول كذيب فى تعيين طيف الأشعة تحت الحمراء وذلك لأن له حزم امتصاص فى أغلب مناطق هذا الطيف . والمذيبات الأخرى مثل CCl_4 ، CS_2 لها حزم امتصاص ولا يتدخل منها إلا قليلا ، ولهذا يفضل استخدامها فى تعيين الأطياف فى الأشعة تحت الحمراء .

مسألة ١٢ – ٤٧ اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التى لها الصيغة الجزيئية التالية والتى تعطى إشارة واحدة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى : (أ) C_5H_{12} ، (ب) C_3H_6 ، (جـ) C_2H_6O ، (د) C_3H_4 ، (هـ) $C_2H_4Br_2$ ، (و) C_4H_6 ، (ز) C_8H_{18} .

• بما أن هناك إشارة واحدة فقط فإن جميع ذرات الهيدروجين تعتبر متكافئة . (أ) يجب أن توجد الاثنتا عشرة ذرة من الهيدروجين فى أربع مجموعات CH_3 متكافئة ، $(CH_3)_4C$ ، (ب) يجب أن تكون هناك ثلاث مجموعات CH_2 متكافئة مثلما يوجد فى السيكلوبروبان فقط ،

$$\underset{H_2C \text{———} CH_2}{\overset{H_2}{C}}$$

(جـ) توجد مجموعتا CH_3 متكافئتين ؛ CH_3OCH_3 ، (د) توجد مجموعتا CH_2 متكافئتين وذرة كربون لا تحمل هيدروجين ، $H_2C{=}C{=}CH_2$ ، (هـ) توجد مجموعتا CH_2 متكافئتين $BrCH_2CH_2Br$ ، (و) توجد مجموعتا مثيل متكافئتين وذرتان من ذرات الكربون بدون هيدروجين $CH_3C \equiv CCH_3$. ولا توجد هناك طريقة للحصول على ثلاث مجموعات CH_2 متكافئة وذرة كربون رابعة . (ز) توجد ست مجموعات CH_3 متكافئة وذرتا كربون ، و$(CH_3)_3C{-}C(CH_3)_3$.

مسألة ١٢ – ٤٨ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التى لها الصيغ الجزيئية التالية ، والتى تعطى إشارتين مفردتين : (أ) $C_3H_5Cl_3$ (ب) C_2H_5OCl ، (جـ) $C_3H_8O_2$ ، (د) $C_3H_6O_2$ ، (هـ) $C_5H_{10}Cl_2$.

• نظراً لعدم وجود ازدواج ، فان ذرات الهيدروجين غير المتشابهة لا يمكن أن توجد على ذرات كربون متجاورة .

(أ) $CH_3^aCCl_2CH_2^bCl$ (ب) $ClCH_2^aOCH_3^b$ (جـ) $CH_3^aOCH_2^bOCH_3^a$

(د) $CH_3^a\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3^b$ (هـ) $ClCH_2^aC(CH_3^b)_2CH_2^aCl$

مسألة ١٢ – ٤٩ كيف يمكن لطيف الرنين النووى المغنطيسى أن يساعد على التمييز بين بارا – زايلين ، واثيل بنزين ؟

• يحتوى المركب $p\text{-}CH_3^aC_6H_4^bCH_3^a$ على نوعين من ذرات الهيدروجين ، وهو يعطى إشارتين مفردتين فى طيف الرنين النووى المغنطيسى . أما المركب $C_6H_5^aCH_2^bCH_3^c$ فيحتوى على ثلاثة أنواع من ذرات الهيدروجين وتظهر فى طيفه إشارة مفردة للهيدروجين H^a وإشارة رباعية للهيدروجين H^b ، وإشارة ثلاثية للهيدروجين H^c .

مسألة ١٢ – ٥٠ مركب C_3H_6O يحتوى على مجموعة الكربونيل ،

$$>C=O$$

كيف يمكن لطيف الرنين النووى المغنطيسى أن يحدد ما إذا كان هذا المركب ألدهيدا أو كيتونا ؟

• إذا كان المركب الدهيدا فهو CH_3CH_2CHO ، وله ثلاث قمم متعددة ، وإشارة لمجموعة

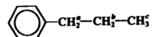
$$-\overset{H}{C}=O$$

فى المجال المنخفض (δ = ٩ – ١٠) . أما إذا كان كيتونا ، فهو $(CH_3)_2C=O$ ، وله إشارة مفردة واحدة .

مسألة ١٢ – ٥١ قارن طيف الرنين النووى المغنطيسى لكل من باوا – زايلين ومسيتيلين (١,٣,٥ – ثلاثى مثيل بنزين) .

• يعطى كلا المركبين إشارتين مفردتين ، واحدة منها لذرات هيدروجين الحلقة ، والأخرى لذرات هيدروجين مجموعة المثيل ، وتختلف الشدة النسبية للقمم . وتكون نسبة CH_3 إلى هيدروجين الحلقة فى بارا – زايلين $C_6H_4(CH_3)_2$ ، ٦ : ٤ أو ٣ : ٢ فى حين أن هذه النسبة فى المسيتيلين $C_6H_3(CH_3)_3$ تكون ٩ : ٣ أو ٣ : ١ .

مسألة ١٢ – ٥٢ صف الشكل المتوقع لطيف الرنين النووى المغنطيسى لمركب ع – بروبيل بنزين ،



• (جميع الإزاحات الكيميائية معطاة على هيئة δ ppm) . وتظهر إشارة عند حوالى ٧,٢ ناتجة عن ذرات هيدروجين الحلقة الأروماتية . وعند ٢,٣ – ٣ تظهر إشارة ثلاثية لهيدروجين البنزيل H^a ، وإذا كانت تأثيرات الازدواج بين H^a ، H^c مع هيدروجين H^b متشابهة ، فان الإشارة المتعددة لهيدروجين H^b تصبح سداسية (٥ + ١) . أما إذا كانت هذه التأثيرات مختلفة ، فان H^b ستنقسم فى هذه الحالة إلى إشارة ثلاثية بواسطة H^a واحدة ، ولانقسمت كل قة من قمم الثلاثية إلى وحدة رباعية . وقد تتطابق بعض هذه القمم . وفى أفضل الظروف تكون H^b عبارة عن إشارة ثلاثية معقدة عند حوالى ١,٣٠ ، وإشارة H^c تظهر عند حوالى ٠,٩ على هيئة إشارة ثلاثية ، وتصبح الشدة النسبية للقمم H (الحلقة) : H^a : H^b : H^c = ٥ : ٢ : ٢ : ٣ .

مسألة ١٢ – ٥٣ يعطى المركب $C_{10}H_{14}$ إشارتين مفردتين فى طيف الرنين النووى المغنطيسى : *A* عند δ = ٨,٠ ppm ، *B* عند δ = ١,٠ ppm. والنسبة بين شدة كل منهما هى *A* : *B* = ٥ : ٩ . أى تركيب يتمشى مع هذه البيانات ؟

• *A* تنشأ عن ذرات هيدروجين الحلقة ، وتنشأ *B* عن ذرات هيدروجين مجموعات الألكيل . وتدل ذرات هيدروجين الحلقة الخمس على وجود مستبدل أحادى للبنزين ، ولابد أن تنشأ الإشارة المفردة التى التسع ذرات هيدروجين الباقية ، من ثلاث مجموعات مثيل CH_3 متكافئة ترتبط بذرة الكربون العاشرة . والتركيب هو $C_6H_5C(CH_3)_3$.

مسألة ١٢ – ٥٤ يحتوى طيف الرنين النووى المغنطيسى للمركب $C_3H_5ClF_2$ على إشارتين ثلاثيتين غير مزدوجتين . وتبلغ شدة الإشارة الثلاثية *A* ١,٥ مرة قدر شدة الإشارة الثلاثية *B* التى تقع فى مجال منخفض . اقترح تركيباً لهذا المركب.

• بما أن *A* شدتها ١,٥ مرة قدر شدة *B* ، والصيغة الجزيئية بها خمس ذرات من الهيدروجين فان *A* يجب أن تنشأ عن مجموعة CH_3 ، وتنشأ *B* عن مجموعة CH_2. ولا تزدوج *A* ، *B* كل منهما مع الأخرى ، ولو أنهما فعلا ذلك لوجدنا ثلاثية ورباعية . ويجب أن تزدوج كل من *A* ، *B* مع ذرتى الفلور ، ونظراً لأن *B* تقع فى مجال منخفض بالنسبة إلى *A* ، فإن ذلك يدل على وجود المجموعة CH_2Cl ، والمركب هو

$$Cl\overset{B}{CH_2}CF_2\overset{A}{CH_3}$$

أنظر مسألة ١٢ – ٢٧ بشأن ازدواج الهيدروجين والفلور H/F.

مسألة ١٢ — ٥٥ يعطى المركب C_3H_7Cl إشارة ثلاثية A فى طيف الرنين النووى المغنطيسى عند حوالى δ = ٠٫٩ ، ويعطى ثلاثية أخرى B لها $\frac{2}{3}$ الشدة ، وتقع فى المجال المنخفض . وهناك كذلك إشارة أخرى متعددة ومعقدة C تظهر بين هاتين الإشارتين الثلاثيتين . فهل هذا المركب كلوريد البروبيل (I) أو كلوريد الأيسوبروبيل (II) ؟

التراكيب المحتملة هى

$$\text{(I)}\quad CH_3^a\text{—}CH_2^c\text{—}CH_2^bCl \qquad \text{(II)}\quad CH_3^a\text{—}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH^e}\text{—}CH_3^a$$

فى المركب I ، تنقسم H^a ، H^b إلى ثلاثيات فردية بواسطة ذرتى الهيدروجين H^c. ونسبة الشدة بين $A : B$ هى ٢ : ٣ ، وتقع H^b فى مجال أكثر انخفاضاً . وتعطى ذرتا H^c ثلاثية معقدة لأنهما تنقسمان بواسطة H^a ، H^b. أما بالنسبة للمركب II ، فتعطى H^a إشارة ثنائية فى المجال المرتفع ، وتعطى H^e سباعية (٦ + ١) فى مجال أكثر انخفاضاً . والمركب هو $CH_3CH_2CH_2Cl$

مسألة ١٢ — ٥٦ طيف الرنين النووى المغنطيسى لمركب ثنائى كلورو بروبان تظهر به خماسية ، وكذلك ثلاثية فى المجال المنخفض ولها ضعف الشدة تقريباً . فهل هذا الأيسومر هو ١,١ — أو ٢,١ — أو ٣,١ — أو ٢,٢ — ثنائى كلورو بروبان .

يمكن توقع الإشارات التالية :

١,١ — ثنائى كلورو بروبان : $Cl_2CH^aCH_2^bCH_3^c$: ثلاثية (H^c) ، إشارة متعددة ومعقدة فى مجال أكثر انخفاضاً (H^b) ، وثلاثية فى مجال أكثر انخفاضاً ((H^a)) .

٢,١ — ثنائى كلورو بروبان ، $ClCH_2^a\underset{\underset{Cl}{|}}{CH^b}CH_3^c$: ثنائية (H^c) ، ثنائية أخرى فى مجال أكثر انخفاضاً (H^a) ، إشارة متعددة معقدة فى مجال منخفض جداً (H^b) .

٣,١ — ثنائى كلورو بروبان ، $ClCH_2^aCH_2^bCH_2^aCl$: خماسية (H^b) ، وثلاثية فى مجال منخفض (H^a) .

٢,٢ — ثنائى كلورو بروبان ، $CH_3^a\text{—}\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}\text{—}CH_3^a$: إشارة أحادية (H^a)

والمركب هو ٣,١ — ثنائى كلورو بروبان .

مسألة ١٢ — ٥٧ عين تركيب المركب $C_3H_5O_2Cl$ الذى يعطى إشارة عند δ بين ١٠٫٥ ، ١٢ ، وثنائية حول δ = ١٫٥ ورباعية عند حوالى δ = ٤٫٢ .

● الإشارة التى تقع عند ١٠٫٥ — ١٢ تنشأ عن مجموعة $CO\underline{H}$. وبطرح مجموعة الكربوكسيل $COOH$ من $C_3H_5O_2Cl$ يتبقى C_2H_4Cl الذى ينتظم على هيئة $CH_3{}^aCH^bCl$. وتعطى H^a الثنائية التى تقع فى المجال المرتفع ، وتعطى H^b الرباعية التى تقع فى المجال المنخفض . والتركيب هو $CH_3CHCl\text{—}COOH$

مسألة ١٢ — ٥٨ أذكر الإشارات وأنواع تعددها وشدتها النسبية فى طيف الرنين النووى المغنطيسى للمركب $CH_3COCH_2C{\equiv}CCH_3$

$$CH_3^a\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}CH_2^b\text{—}C{\equiv}C\text{—}CH_3^c$$

تعطى كل من H^a ، H^b ، H^c إشارة مفردة . والإزاحات الكيميائية النسبية فى المجال المنخفض هى $H^c < H^a < H^b$، مع شدة نسبية مقدارها ٢ : ٣ : ٣ على الترتيب .

مسألة ١٢ — ٥٩ كيف يستخدم طيف الرنين النووى المغنطيسى لتعيين ذرة الكربون التى تحدث عندها الكلورة الأحادية لمركب إثيل مثيل اثير ؟

• النواتج الثلاثة الممكنة وأطيافها هى :

$CH_3^a CH_2^b—O—CH_2^c Cl$ (ثلاثية ورباعية فى مجال أكثر انخفاضاً ، وإشارة مفردة فى مجال أشد انخفاضاً كذلك) .

$CH_3^a CH^a Cl—O—CH_3^c$ (ثنائية ورباعية فى مجال منخفض ، وإشارة مفردة بينهما) .

$CH_2^a Cl—CH_2^b—O—CH_3^c$ (إشارة مفردة وإشارتان ثلاثيتان . والترتيب بالنسبة لانخفاض المجال $t_2 > s > t_1$) .

مسألة ١٢ — ٦٠ يعطى طيف الرنين النووى المغنطيسى الكحول المثيل CH_3OH فى رابع كلوريد الكربون ، إشارتين مفردتين ، ويعطى فى ثنائى مثيل سلفوكسيد $(CH_3)_2SO$ ثنائية ورباعية . فسر ذلك على ضوء « البطء » فى تعيين الرنين النووى المغنطيسى .

• الروابط الهيدروجينية الكحول المثيل فى رابع كلوريد الكربون بين جزيئية ، ويؤدى ذلك إلى تبادل سريع بين ذرات هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل . ولا يشعر الجهاز إلا بالحالة الوسط ، ولهذا لا يكون هناك ازدواج بين بروتونات كل من OH ، CH_3. أما فى المذيب $(CH_3)_2SO$ فإن الرابطة الهيدروجينية تتكون مع المذيب ، وبذلك يبقى الهيدروجين على أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ويحدث الازدواج . ويمكن استخدام هذا الأسلوب فى التمييز بين RCH_2OH ، R_2CHOH ، R_3COH، وتكون إشارات الهيدروجين فى مجموعات الهيدروكسيل بها ، ثلاثية ، ثنائية ، ومفردة على الترتيب .

مسألة ١٢ — ٦١ بين ما إذا كانت التغيرات التالية حقيقية أو زائفة ، ثم وضح السبب فى كل حالة :

(أ) يتشابه طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من :

$$CH_3—\overset{C_2H_5}{\underset{H}{C}}—Br \quad و \quad Br—\overset{C_2H_5}{\underset{H}{C}}—CH_3$$

(ب) أطياف الرنين النووى المغنطيسى المركبات فى (أ) هى الأخرى متشابهة . (جـ) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ١ — هكسين به قمم أكثر من طيف الأشعة فوق البنفسجية ، (د) بالمقارنة مع CH_3CH_2CHO فإن الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ المركب $H_2C = CHCHO$ تمت إزاحته تجاه الموجات القصيرة (الإزاحة الزرقاء) .

• (أ) ، (ب) حقيقة . المركبات عبارة عن أنانتيومرات لها أسلوب تذبذب ورنين بروتوفى متشابه (جـ) طيف الأشعة تحت الحمراء به قمم لامتداد وانحناء كل الروابط ، فى حين أن طيف الأشعة فوق البنفسجية به قمة واحدة فقط تتعلق باستثارة الكترون باى (π) . (د) غير حقيقية . الإزاحة تكون ناحية الموجات الأطول (الإزاحة الحمراء) وذلك لأن

$$H_2C{=}CH\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}O$$

عبارة عن نظام مزدوج الروابط .

مسألة ١٢ — ٦٢ عين أطياف الرنين النووى المغنطيسى المبينة فى شكل ١٢ — ٩ والتى تتناسب مع نواتج الكلورة الأحادية لمركب ٤,٢ — ثنائى مثيل بنتان ($C_7H_{15}Cl$) ، ثم عزز اختياراتك . لاحظ علامات التكامل المبينة على الأطياف .

• التراكيب الثلاثة الممكنة هى :

$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{\underset{CH_3}{C}}H—\overset{3}{\underset{Cl}{C}}H—\overset{4}{\underset{CH_3}{C}}H—\overset{5}{C}H_3$$

٣ — كلورو — ٤,٢ — ثنائى مثيل بنتان (III)

$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}}—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{\underset{CH_3}{C}}H—\overset{5}{C}H_3$$

٢ — كلورو — ٤,٢ — ثنائى مثيل بنتان (II)

$$Cl\overset{1}{C}H_2—\overset{2}{\underset{CH_3}{C}}H—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{\underset{CH_3}{C}}H—\overset{5}{C}H_3$$

١ — كلورو — ٤,٢ — ثنائى مثيل بنتان (I)

أفضل مدخل لهذه التراكيب هي الإشارة ذات المجال الأكثر انخفاضاً ، والتي تنشأ عن ذرات الهيدروجين الأقرب إلى ذرة الكلور . وفي الطيف (أ) نجد أن الإشارة التي تكون فيها δ أعلى ما يمكن عبارة عن ثنائية تتكامل لذرتين من الهيدروجين وتتناسب فقط مع التركيب I ($ClCH_2$—) . ويتأكد ذلك من ذرات الهيدروجين التسع التي توجد في ثلاث مجموعات CH_3 ، والتي تقع في أعلى مجال ، ومن ذرات الهيدروجين ٢° ، ٣° التي تعطي إشارات بينها .

وفي الطيف (ب) تكون الإشارة التي تقع في أكثر المجالات انخفاضاً عبارة عن ثلاثية ، وتنشأ عن ذرة هيدروجين من المجموعة

$$\begin{array}{ccc} H & Cl & H \\ | & | & | \\ —C— & C & —C— \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

في المركب III . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الإشارة التي تظهر في أعلى مجال عبارة عن ثنائية تتكامل لاثنتي عشرة ذرة من الهيدروجين ، وتنتج عن ذرات الهيدروجين في أربع مجموعات CH_3 ، وتنقسم بذرة الهيدروجين ٣° .

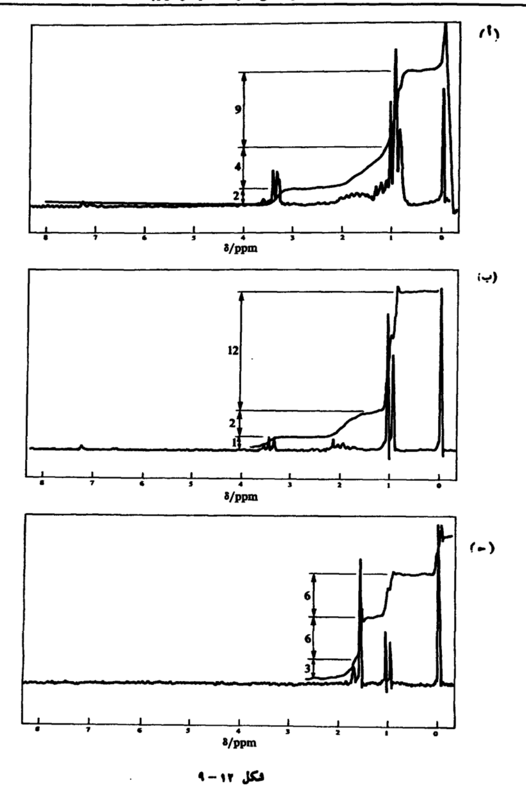
ويتبقى الطيف (ج) وهو يخص المركب II . وتنشأ مجموعة الإشارات غير المنتظمة التي تظهر في أكثر المجالات انخفاضاً ، والتي تتكامل لثلاث ذرات من الهيدروجين ، عن ذرتين ٢° وواحدة ٣° على C^3 ، C^4 على الترتيب . أما الثنائية التي تظهر في أعلى مجال ، والتي تتكامل لست ذرات من الهيدروجين فتنشأ عن مجموعتي CH_3 متكافئتين على C^4 ، وهي تنقسم بذرة الهيدروجين ٣° على C^4 . وتعطي مجموعتي المثيل المتصلتين بذرة الكربون C^2 (٦ ذرات هيدروجين) الإشارة المفردة ذات قيمة δ المتوسطة .

مسألة ١٢ — ٦٣ استنتج التراكيب المحتملة للمركب الذي تظهر بياناته الطيفية في شكل ١٢ — ١٠ ، وجدول ١٢ — ٧ ، وشكل ١٢ — ١١ . افترض وجود الأكسجين في الجزئ ، ولا يوجد هناك امتصاص للأشعة فوق البنفسجية فوق ١٨٠ nm .

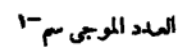
• نحن نعرف من طيف الكتلة أن وزن RS^+ الجزيئي ١٠٢ ، وتساوي كتلة الجزء المتكون من الكربون والهيدروجين في المركب ١٠٢ — ١٦ (للأكسجين) = ٨٦ . وتعطي القسمة على ١٢ ست ذرات من الكربون ويتبقى ١٤ ، وهي تمثل ١٤ ذرة من الهيدروجين وبذلك تصبح الصيغة الجزيئية $C_6H_{14}O$. ولو أننا اخترنا سبع ذرات من الكربون ، لحصلنا على الصيغة C_7H_2O ، وهي صيغة مستحيلة للغاية . ولا يحتوي هذا المركب على درجات من عدم التشبع ، وتتمشى هذه الحقيقة مع (ولكنها لا تصلح دليلا عليها) غياب الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية فوق ١٨٠ nm . ولاحظ كذلك غياب امتداد الرابطة C—H فوق ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ ($H—C_{sp^2}$ أو $H—C_{sp}$) ، ويجب وجود الأكسجين على هيئة C—O—H (كحول) أو على هيئة C—O—C (اثير) . ونظراً لغياب قمة في الأشعة تحت الحمراء عند ٣٣٠٠ — ٣٦٠٠ سم$^{-1}$ ، فانه يستبعد وجود مجموعة OH ، بينما تمثل الحزمة القوية عند ١١١٠ سم$^{-1}$ امتداد C—O.

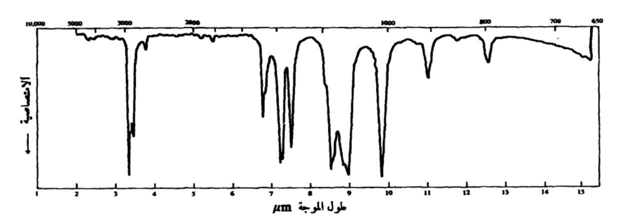
ويعتبر طيف الرنين النووي المغنطيسي من أفضل الطرق الكشف عن تركيب مجموعات الألكيل R—O—R في الاثير ، وكل من السباعية ذات المجال المنخفض (انظر الإشارة المكبرة) ، والثنائية التي تظهر في المجال الأعلى يتكاملان إلى ١ : ٦ . ويعتبر هذا الترتيب ترتيباً نموذجياً للمجموعة $CH(CH_3)_2$ (انظر مسألة ١٢ — ٢٤ (ب)) ، وعلى هذا تكون كل من مجموعتي R عبارة عن مجموعة إيسوبروبيل نظراً لعدم وجود إشارات أخرى . والمركب هو $(CH_3)_2CH—O—CH(CH_3)_2$

والقمم الهامة التي تظهر في طيف الكتلة والتي تتمشى مع استنتاجنا هي m/e = ١٠٢ — ١٥ (CH_3) = ٨٧ ، وهي تمثل $(CH_3)_2CHOCHCH_3$ ؛ وكذلك ٤٣ وهي تمثل $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$ ، و ٤١ التي قد تمثل كاتيون الأليل $H_2C{=}CH\overset{+}{C}H_2$ الذي يتكون نتيجة لتفتت $(CH_3)_2CH$. وأكثر القمم وفرة وهي m/e = ٤٥ ، تنشأ على الأغلب من تعدل بعض الفتات الأيونى ، وقد تكون صيغتها C_2H_5O ؛ ويزيد وجود هذه القمة من إقتناعنا بضرورة وجود الأكسجين في المركب ، وهي لا يمكن أن تكون أحد نواتج التفتت المباشرة لفتات يحتوي على الكربون والهيدروجين فقط ، ومثل هذا الكاتيون $C_3H_9^+$ مستحيل الوجود .


(أ)
9
4
2
8 7 6 5 4 3 2 1 0
δ/ppm
(ب)
12
2
1
8 7 6 5 4 3 2 1 0
δ/ppm
(جـ)
6
6
3
8 7 6 5 4 3 2 1 0
δ/ppm

شكل ١٢ ـ ٩

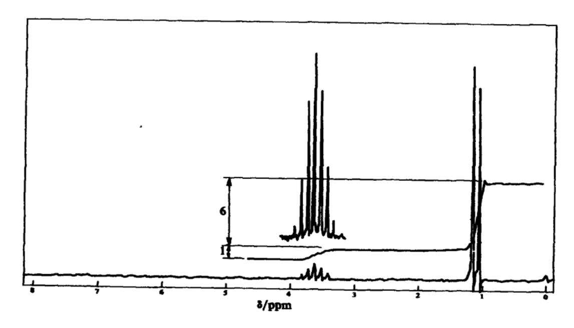




شكل ١٢ ــ ١٠ طيف الأشعة تحت الحمراء

جدول ١٢ ــ ٧ طيف الكتلة

m/e	٢٦	٢٧	٢٩	٣١	٣٩	٤١	٤٢	٤٣	٤٤	٤٥	٥٩	٨٧	١٠٢
الشدة النسبية ، ٪ للقمة الأساسية	٣	١٨	٦	٤	١١	١٧	٦	٦١	٤	١٠٠	١١	٢١	٠,٦٣



شكل ١٢ ــ ١١ طيف الرنين النووى المغنطيسى ($CDCl_3$)

الفصل الثالث عشر

الكحولات

١٢ – ١ عام

ROH كحول ، ArOH فينول (الفصل ٢١) . وتسمى الكحولات : (١) بأسماء شائعة مثل الكحول الأثيل (C_2H_5OH) ؛ (٢) طريقة الكربينول ، وفيها تعتبر الكحولات مشتقات من الكحول المثيل (كربينول) حيث تحل مجموعة أخرى أو أكثر محل ذرات الهيدروجين فى مجموعة المثيل ؛ (٣) أسماء IUPAC، وفيها يضاف المقطع « أول » ol– فى نهاية اسم الألكان للدلالة على وجود مجموعة الهيدروكسيل OH .

مسألة ١٣ – ١ اذكر اسماً شائعاً لكل من الكحولات التالية ، ثم صنفها تبعاً لكونها أولية ١° أو ثانوية ٢° أو ثلاثية ٣° :

(أ) $CH_3CH_2CH_2OH$ (ب) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ (جـ) $CH_3CH(CH_3)CH_2{-}OH$ (د) $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH$

(هـ) $CH_3{-}CH(CH_3){-}OH$ (و) $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2OH$ (ز) $C_6H_5CH_2OH$

• (أ) كحول ع – بروبيل ، ١° ، (ب) كحول بيوتيل ثانوى ، ٢° ، (جـ) كحول أيسوبيوتيل ، ١° ، (د) كحول بيوتيل ثلاثى ، ٣° ، (هـ) كحول أيسوبروبيل ، ٢° ، (و) كحول نيوبنتيل ، ١° (ز) كحول بنزيل ، ١° .

مسألة ١٣ – ٢ اذكر أسماء الكحولات التالية بطريقة الكربينول وبطريقة IUPAC :

(أ) $CH_3CH_2{-}C(OH)(CH_2CH_2CH_3)(CH_2CH_3)$ (ب) $H_2C{=}CHCH(OH)CH_3$

(جـ) $Cl{-}CH(Cl)CH_2OH$ (د) $CH_3CH_2CH_2C(OH)(C_6H_5){-}CH_2CH_3$

كربينول	IUPAC
(أ) ثنائى إثيل – ع – بروبيل كربينول	٣ – إثيل – ٣ – هكسانول
(ب) مثيل فاينيل كربينول	٣ – بيوتين – ٢ – أول
(جـ) ثنائى كلورو مثيل كربينول	٢,٢ – ثنائى كلورو إيثانول
(د) إثيل – ع – بروبيل فنيل كربينول	٣ – فنيل – ٣ – هكسانول

لاحظ أن مجموعة OH تأخذ رقماً أقل من Cl أو C=C فى تسمية IUPAC .

مسألة ١٣ – ٣ اشرح السبب فى أن (أ) البروبانول يغلى عند درجة حرارة أعلى من الهيدروكربون المقابل (ب) أن البروبانول ،

بخلاف البروبان أو البيوتان ، يذوب فى الماء ، (جـ) ع — هكسانول لا يذوب فى الماء ، (د) ثنائى مثيل اثير (اثير ثنائى المثيل) (CH_3OCH_3) والكحول الأثيل (CH_3CH_2OH) لهما نفس الوزن الجزيئى إلا أن اثير ثنائى المثيل درجة غليانه (— ٢٤°م) أقل من درجة غليان الكحول الأثيل (٧٨°م) .

• (أ) يكون البروبانول رابطة هيدروجينية بين جزيئية. $C_3H_7—\underset{H}{O}\cdots H—O—C_3H_7$

(ب) يستطيع البروبانول أن يكون رابطة هيدروجينية مع الماء. $C_3H_7—\underset{H}{O}\cdots H—O—H$

(جـ) كلما زاد حجم المجموعة R ، زاد تشابه الكحول مع الهيدروكربون ، ويوجد قليل من الروابط الهيدروجينية بين الماء وبين ع — هكسانول . وعندما تزيد النسبة بين ذرات الكربون ومجموعات الهيدروكسيل عن ٤ ، يصبح ذوبان الكحول فى الماء محدوداً .

(د) الأثير CH_3OCH_3 لا تتصل فيه ذرات الهيدروجين بالأكسجين ، وبذلك فإنه لا يكون روابط هيدروجينية .

مسألة ١٣ — ٤ تظهر فى طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ترانس — ، وسس — ١و٢ — سيكلوبنتان دايول حزمة عريضة فى المنطقة ٣٤٥٠ — ٣٥٧٠ سم$^{-1}$. وعند التخفيف بواسطة CCl_4 ، تبقى هذه الحزمة بالنسبة لمركب سس دون تغيير ، ولكن الحزمة الخاصة بمركب ترانس تزاح تجاه التردد الأعلى وتصبح أكثر حدة . اشرح هذا الفارق فى السلوك .

• تشترك مجموعات الهيدروكسيل فى أيسومر السس فى تكوين رابطة هيدروجينية داخل جزيئية ، شكل ١٣ — ١ ، (أ) وهى لا تتأثر بالتخفيف . أما فى حالة أيسومر الترانس ، فإن الرابطة الهيدروجينية تكون بين جزيئية —شكل ١٣ — ١ (ب) ، ويؤدى التخفيف إلى تفكك هذه الروابط فتختفى الحزمة العريضة وتحل محلها حزمة حادة أخرى عند التردد الأعلى .

(أ) سس
رابطة —H داخل جزيئية

(ب) ترانس
رابطة — H بين جزيئية

شكل ١٣ — ١

١٣ — ٢ التحضير

١ — $RX + OH^- \xrightarrow{H_2O} ROH + X^-$ (استبدال S_N2 أو S_N1 ، جدول ٧ — ١) .

٢ — هيدرة الألكينات (أنظر مسألة ٦ — ٢٢ (د)) .

٣ — الأكسدة البورونية Hydroboration - Oxidation (أنظر مسألة ٦ — ٢٢ (و)) تؤدى معاملة مركبات الكيل بوران بفوق أكسيد الهيدروجين فى وجود OH^- إلى استبدال مجموعة البورون $—\underset{|}{B}—$ بمجموعة هيدروكسيل OH .

$$RCH{=}CH_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow (R\underset{\textcircled{H}}{C}HCH_2)_3{-}B \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} R\underset{\textcircled{H}}{C}H\underset{\textcircled{OH}}{C}H_2$$

ثلاثى الكيل بوران

وتكون الإضافة النهائية لعناصر الماء $H{-}OH$ ، من نوع سس ومضادة لقاعدة مركونيكوف وخالية من التعدل .

٤ ــ الأكسدة الزئبقية وإزالة الزئبق Oxymercuration - demercuration

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O,\ 25\ ^\circ C]{Hg(OCOCH_3)_2} R\underset{OH}{C}H{-}\underset{HgOCOCH_3}{C}H_2 \xrightarrow{NaBH_4} R\underset{\textcircled{HO}}{C}H\underset{\textcircled{H}}{C}H_2$$

لا يفصل

والإضافة النهائية للماء $H{-}OH$ تتمشى مع قاعدة مركونيكوف وخالية من التعدل .

مسألة ١٣ ــ ٥ أذكر تركيب وأسماء IUPAC للكحولات المتكونة من تفاعل $(CH_3)_2\,CHCH{=}CH_2$ مع (أ) حمض الكبريتيك المخفف ، (ب) B_2H_6 ثم H_2O_2 ، OH^- (جـ) $Hg(OCOCH_3)_2$ ، H_2O ثم $NaBH_4$.

- (أ) الناتج المتوقع هو ٣ ــ مثيل ــ ٢ ــ بيوتانول $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$ بإضافة الماء طبقاً لمركونيكوف . ومع ذلك فإن الناتج الرئيسى غالباً ما يكون ٢ ــ مثيل ــ ٢ ــ بيوتانول $(CH_3)_2COHCH_2CH_3$ الذى يتكون بتعدل الوسيط R^+ .

$$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[(H_2O)]{+H^+} \underset{(2^\circ)}{(CH_3)_2CH\overset{+}{C}HCH_3} \xrightarrow{-H^\cdot} \underset{(3^\circ)}{(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3} \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} (CH_3)_2COHCH_2CH_3$$

(ب) إضافة HOH ضد مركونيكوف تكون ٣ ــ مثيل ــ ١ ــ بيوتانول $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

(جـ) إضافة HOH طبقاً لمركونيكوف ودون حدوث تعدل تعطى ٣ ــ مثيل ــ ٢ ــ بيوتانول $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$

مسألة ١٣ ــ ٦ أذكر تركيب واسم IUPAC للناتج المتكون من الأكسدة البورونية لمركب ١ ــ مثيل سيكلوهكسين .

- يضيف H ، OH إضافة سس ، وبذلك تكون كل من CH_3 ، OH ترانس .

$$\text{1-methylcyclohexene (}CH_3\text{)} \xrightarrow[2.\ OH^-,\ H_2O_2]{1.\ B_2H_6} \text{cyclohexane with } CH_3 \text{ and } OH$$

ترانس ــ مثيل سيكلو هكسانول

٥ ــ مركبات الكربونيل وكواشف جرينيارد :

تتفاعل كواشف جريتيارد RMgX مع الألدهيدات أو الكيتونات ، ثم يتم تحلل النواتج الوسيطة مائيا إلى الكحولات .

كحول ١°)

$$\boxed{R}MgX + H{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \longrightarrow \boxed{R}{-}CH_2{-}\bar{O}(MgX)^+ \xrightarrow{H_2O} \boxed{R}{-}CH_2{-}OH$$

فورمالدهيد

$$\boxed{R}MgX + R'-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow R'-\underset{\boxed{R}}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\bar{O}(MgX)^+ \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{\boxed{R}}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH$$ (كحول ٢°)

الدهيد

$$\boxed{R}MgX + R'-\overset{R''}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow R'-\underset{\boxed{R}}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-\bar{O}(MgX)^+ \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{\boxed{R}}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-OH$$ (كحول ٣°)

كيتون — أملاح الكوكسيد

وتنتج المجموعات الموضوعة داخل مستطيل من كاشف جرينيارد ، بينما تأتى بقية الجزىء من مركب الكربونيل .

$$>C=\ddot{O}: + \ddot{R}(MgX)^+ \longrightarrow \left[>\overset{R}{\overset{|}{C}}-\ddot{O}:\right]^-(MgX)^+ \xrightarrow{H{:}OH} >\overset{R}{\overset{|}{C}}-OH + Mg(X)(OH)$$

موقع الكتروفيل : نيوكليوفيل — الكوكسيد قاعدة قرينة قوية الكحول — كحول

مسألة ١٣ — ٧ أذكر ثلاث طرق يستخدم فيها RMgX ومركب كربونيل لتحضير

$$C_6H_5CH_2\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

• هذا الكحول ٣° وهو ينتج من RMgX وكيتون R'COR'' ، والاحتمالات هى :

(١) $\boxed{C_6H_5CH_2}-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$ من $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ و $\boxed{C_6H_5CH_2}MgCl$

(٢) $C_6H_5CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\boxed{CH_2CH_3}$ من $C_6H_5CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ و $\boxed{CH_3CH_2}MgBr$

(٣) $C_6H_5CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{\boxed{CH_3}}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$ من $C_6H_5CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ و $\boxed{CH_3}MgI$

وأفضل الطرق تكون عادة تلك التى تشترك فيها المادتان المتفاعلتان فى المحتوى الكربونى بصورة متساوية كلما أمكن ذلك . وفى هذه الحالة (١) هى الأفضل .

مسألة ١٣ — ٨ كيف تحضر إثيل بارا — كلورو فنيل كربينول بواسطة تفاعل جرينيارد .

• يحضر هذا الكحول ٢° $p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$ من RCHO ، R'MgX . وبما أن المجموعات التى ترتبط بذرة الكربون فى الكربينول تختلف عن بعضها البعض ، فإنه يوجد هناك احتمالان :

(١)
$$p\text{-}ClC_6H_4\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2MgCl} p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$$
(ring Cl has not interfered)

$$p\text{-}ClC_6H_4MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2CHO} p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3 \qquad (٢)$$

وذرة البروم تكون أكثر نشاطاً من ذرة الكلور عند تكوين الجرينيارد من $p\text{–}ClC_6H_4Br$

مسألة ١٣ – ٩ كيف تحضر ١ – بيوتانول من (أ) الكين ، (ب) ١ – كلورو بيوتين ، (جـ) ١ – كلورو بروبان ، (د) بروميد إثيل .

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ (BH_3)_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \qquad (أ)$$

$$HO^- + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH + Cl \quad (S_N2) \qquad (ب)$$

(جـ) ١ – كلورو بروبان يقل بذرة كربون واحدة عن الكحول ١° المطلوب . ويستخدم تفاعل جرينيارد لإطالة السلسلة بإضافة $H_2C{=}O$.

$$CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgCl \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ HCH{=}O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

(د) ١ – بيوتانول كحول ١° يزيد بذرتي كربون عن بروميد الإثيل CH_3CH_2Br . ويتكون ١ – بيوتانول بتفاعل $CH_3CH_2\,MgBr$ مع أكسيد الإثيلين متبوعاً بالتحلل المائي للناتج .

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \boxed{CH_3CH_2}MgBr \xrightarrow[(S_N2)]{CH_2\text{—}CH_2,\ O} \boxed{CH_3CH_2}CH_2CH_2\bar{O}(Mg\overset{+}{B}r) \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

مسألة ١٣ – ١٠ اذكر تركيب الكحول الناتج بتفاعل جرينيارد بين الأزواج التالية من الهاليدات والمركبات الكربونيلية . (أ) بروموبنزين وأسيتون . (ب) باوا – كلورو فينول وفورمالدهيد . (جـ) كلوريد أيسوبروبيل وبنزالدهيد . (د) كلورو سيكلوهكسان ومثيل فنيل كيتون .

$$C_6H_5Br \xrightarrow[ether]{Mg} \boxed{C_6H_5}MgBr \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}CH_3} \boxed{C_6H_5}C(CH_3)_2\text{—}OH \qquad (أ)$$

(ب) تمنع مجموعة OH الحمضية الضعيفة في باوا – كلوروفينول تكوين كاشف جرينيارد

$$C_6H_5\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ \boxed{(CH_3)_2CH}MgCl} C_6H_5\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{—}\boxed{CH(CH_3)_2} \qquad (جـ)$$

$$C_6H_{11}Cl \xrightarrow[ether]{Mg} C_6H_{11}MgCl \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} C_6H_5\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}\text{—}C_6H_{11} + Mg(OH)Cl \qquad (د)$$

مثيل سيكلوهكسيل
فنيل كربينول

٦ – إضافة : $H:^-$ إلى مجموعة الكربونيل $-\overset{|}{C}=O$

$$4\ -\overset{|}{C}=O + LiAlH_4 \xrightarrow[ether]{anhydrous} [-\underset{H}{\overset{|}{C}}-O]_4LiAl \xrightarrow{H_2O} 4\ -\underset{H}{\overset{|}{C}}-OH + LiOH + Al(OH)_3$$

هيدريد الليثيوم والألومنيوم

ويمكن استخدام بوروهيدريد الصوديوم $NaBH_4$ فى المذيبات البروتية مثل ROH ، H_2O

٧ – هدرجة مجموعة الكربونيل $-\overset{|}{C}=O$

مسألة ١٣ – ١١ كيف تختلف الكحولات المتكونة من اختزال الكيتونات بالحفز أو بواسطة $Li\,Al\,H_4$ عن مثيلاتها المشتقة من الألدهيدات ؟

• تعطى الكيتونات كحولات ٢° فى حين تعطى الألدهيدات كحولات ١°

كيتون :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \xrightarrow[2\ H_2O]{1\ LiAlH_4} R-\underset{OH}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R' \xleftarrow{H_2/Pt} \underset{\underset{O}{\|}}{RCR'}$$

ألدهيد :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[2\ H_2O]{1\ LiAlH_4} R-\underset{OH}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \xleftarrow{H_2/Pt} \underset{\underset{O}{\|}}{RCH}$$

مسألة ١٣ – ١٢ (أ) ماهو الناتج المتوقع من الهدرجة الحفزية للأسيتوفينون $C_6H_5COCH_3$؟ (ب) أحد نواتج التفاعل فى (أ) هو $C_6H_5CH_2CH_3$ ، كيف تفسر تكونه ؟

• (أ) $C_6H_5CHOHCH_3$. (ب) يمكن اختزال الناتج الأولى

$$C_6H_5\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH$$

بواسطة الهيدروجين ، وهذا التفاعل نمطى بالنسبة للكحولات البنزيلية ، ويعرف باسم التحلل الهيدروجينى Hydrogenolysis (كسر الرابطة بواسطة الهيدروجين) .

$$C_6H_5CHOHCH_3 + H_2 \xrightarrow{Pd} C_6H_5CH_2CH_3 + H_2O$$

مسألة ١٣ – ١٣ عند اختزال $H_2C{=}CHCHO$ بواسطة $NaBH_4$ ، يتكون ناتج يختلف عن الناتج المتكون من الهدرجة الحفزية $(H_2$ ، $Ni)$. ماهى تلك النواتج ؟

$$H_2C{=}CHCH_2OH \xleftarrow{NaBH_4} H_2C{=}CHCHO \xrightarrow{H_2/Ni} H_3CCH_2CH_2OH$$

اختزال اختيارى للكربونيل $\rangle C=O$ — أكرولين — اختزال الاختيارى

١٣ – ٣ تفاعلات الكحولات :

١ – وجود أزواج الألكترونات على ذرة الأكسجين تجعل الكحولات قواعد لويس :

٢ – ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين فى مجموعة OH ضعيفة الحمضية . وترتيب التناقص فى الحمضية كما يلى :

$$H_2O > ROH\,(1°) > ROH\,(2°) > ROH\,(3°) > RC{\equiv}CH \gg RCH_3$$

٣ – الكحولات ١° ، ٢° بها ذرة هيدروجين واحدة على الأقل على ذرة الكربينول ، وهى تتأكسد إلى مركبات كربونيلية ، وهى تفقد كذلك الهيدروجين فى وجود النحاس (٣٠٠° م) لتعطى مركبات كربونيلية .

٤ – تكوين هاليدات الألكيل (مسألة ٧ – ٤) .

٥ – نزع الماء الداخلى – جزيئى لتكوين الألكينات (مسألة ٦ – ١٣ إلى ٦ – ١٦) .

٦ – نزع الماء بين الجزيئى لتكوين الأثيرات

$$2ROH \xrightarrow[130°]{H_2SO_4} ROR + H_2O$$

٧ – تكوين الأسترات

$$ROH + R'\overset{}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}OH \xrightarrow{H_2SO_4} R'\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR + H_2O$$

استر

وهى تعطى مع حمض الكبريتيك المركز البارد استر الكبريتات .

$$ROH + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + ROSO_3H \xrightarrow{ROH} ROSO_2OR$$

كبريتات الكيل حمضية   كبريتات ثنائى الألكيل

مسألة ١٣ – ١٤ اذكر ميكانيكية (أ) S_N2 ، (ب) S_N1 لتكوين الأثير $C_2H_5OC_2H_5$ من الكحول C_2H_5OH فى حمض الكبريتيك المركز .

*(أ) (١)

$$\underset{Base_1}{C_2H_5OH} + \underset{Acid_2}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{Acid_1}{\left[C_2H_5\overset{+}{\underset{}{O}}(H)-H\right]} + \underset{Base_2}{HSO_4^-}$$

(٢)

$$C_2H_5\ddot{O}H + CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow \left[CH_3CH_2\overset{+}{O}(H)C_2H_5\right] + H_2O$$

حمض قرين للأثير

(٣)

$$\left[CH_3CH_2\overset{+}{O}(H)C_2H_5\right] + HSO_4^-\ (\text{or } C_2H_5OH) \longrightarrow CH_3CH_2OC_2H_5 + H_2SO_4\ (\text{or } C_2H_5\overset{+}{O}H_2)$$

(ب) (١) مثيل (أ) (٣) $C_2H_5\ddot{O}H + H_2\overset{+}{C}CH_3 \longrightarrow \left[C_2H_5\overset{+}{O}(H)CH_2CH_3 \right]$

٢) $CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2^+ + H_2O$ (٤) مثل خطوة (٣) فى جزء (أ)

مسألة ١٣ – ١٥ اذكر نواتج تفاعل الأيسوبروبانول مع حمض الكبريتيك المركز عند (أ) صفر °م ، (ب) عند درجة حرارة الغرفة ، (جـ) ١٣٠°م . (د) ١٨٠°م

• (أ) $(CH_3)_2CH\overset{+}{O}H_2 + HSO_4^-$
أيون أوكزونيوم

(ب) $(CH_3)_2\ CHOSO_3H$ كبريتات أيسوبروبيل حمضية

(جـ) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$ ثنائى أيسوبروبيل أثير .

(د) $CH_3CH = CH_2$ (درجة الحرارة العالية تساعد على نزع الماء الداخل جزيئى)

مسالة ١٣ – ١٦ اكتب المعادلات التى توضح السبب فى عدم استخدام الكحولات كذيبات مع كاشف جرينيارد أو مع $LiAlH_4$

• تتفاعل $R:^-$ ، $H:^-$ ، وهى قواعد قوية ، مع الكحولات ذات الحمضية الضعيفة .

$$CH_3OH + CH_3\overset{-}{C}H_2\overset{+}{M}gCl \longrightarrow CH_3CH_3 + (CH_3O)^-(MgCl)^+$$

$$4CH_3OH + LiAlH_4 \longrightarrow 4H_2 + LiAl(OCH_3)_4$$

مسألة ١٣ – ١٧ لماذا يمكن استخدام فلز الصوديوم فى إزالة آثار الماء الأخيرة من البنزين ، ولا يمكن إجراء ذلك فى حالة الكحول ؟

• الأيثانول حمضى بدرجة تكفى للتفاعل مع الصوديوم ، وإن كان لايتفاعل بنفس الشدة التى يتفاعل بها الصوديوم مع الماء .

$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5O^-Na^+ + H_2$$

مسألة ١٣ – ١٨ اذكر النواتج الرئيسية لتفاعل ١ – بروبانول مع (أ) محلول البرمنجنات المائى القلوى أثناء التقطير . (ب) خراطة النحاس الساخنة ، (جـ) H^+ ، CH_3COOH .

• (أ) CH_3CH_2CHO . وبما أن الألدهيدات تتأكسد هى الأخرى تحت هذه الظروف ، فسيتكون كذلك CH_3CH_2COOH.

(ب) CH_3CH_2CHO . ولا يمكن أكسدة الألدهيد أكثر من ذلك .

(جـ) الأستر $CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_2CH_3$.

مسألة ١٣ – ١٩ فسر الحمضية النسبية للكحولات ١° ، ٢° ، ٣° .

• يعزى الترتيب التناقصى فى حمضية الكحولات : $CH_3OH >$ ١° > ٢° > ٣° ، إلى مجموعات R التى تتسبب فى إزاحة الألكترونات وتساعد بذلك على زيادة شدة الشحنة على القاعدة القرينة فتقلل من ثبات هذا الأيون ، وتجعله حمضاً ضعيفاً .

مسألة ١٣ – ٢٠ اكتب خطوات الأكسدة التحطيمية التى تحول المركب $(CH_3)_3COH$ إلى حمض أسيتيك وثانى أكسيد كربون .

• $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow{H^+} H_2O + CH_3-\underset{CH_2}{\overset{CH_3}{\underset{\|}{C}}} \xrightarrow{oxid.} CO_2 + CH_3-\underset{O}{\overset{CH_3}{\underset{\|}{C}}} \xrightarrow{oxid.} CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH + CO_2$

مسألة ١٣ – ٢١ اذكر اختبارات كيميائية بسيطة للتمييز بين (أ) ١ – بنتانول و ع– هكسان (ب) ع– بيوتانول والبيوتانول الثلاثى ، (جـ) ١ – بيوتانول و ٢ – بيوتين – ١ – أول ، (د) ١ – هكسانول و ١ – بروموهكسان .

•(أ) تذوب الكحولات ، مثل ١ – بنتانول فى حمض الكبريتيك البارد (انظر مسألة ١٣ – ١٥ (أ)) . ولاتذوب فيه الألكانات ، مثل ع – هكسان . (ب) بخلاف البيوتانول الثلاثى (كحول ٣°) ، يمكن أكسدة ع – بيوتانول (كحول ١°) فى ظروف معتدلة ، والكاشف التحليل المستخدم هو أنهيدريد الكروميك فى H_2SO_4 . ويعتبر الاختبار موجباً عندما يتحول لون المحلول من الأحمر البرتقالى إلى أخضر داكن بسبب وجود أيون Cr^{3+} . (جـ) يزيل ٢ – بيوتين – ١ – أول لون البروم فى محلول CCl_4 . ولايتم ذلك مع ١ – بيوتانول . (د) يختزل ١ – هكسانول لون انهيدريد الكروميك CrO_3 الأحمر البرتقالى إلى Cr^{3+} ذو اللون الأخضر ، ولاتفعل ذلك هاليدات الألكيل مثل ١ – بروموهكسان ، ويعطى الهاليد عند تسخينه مع نترات الفضة (فى الكحول) بروميد الفضة AgBr .

مسألة ١٣ – ٢٢ كيف يمكن استخدام الفرق فى نشاط الكحولات ١° ، ٢° ، ٣° تجاه HCl ، للتمييز بين كل منها ، بشرط أن تحتوى هذه الكحولات على ٦ ذرات من الكربون أو أقل ؟

• يستخدم اختبار لوكاس Lucas test حمض الهيدروكلوريك ، $ZnCl_2$ (لزيادة حمضية الحمض) .

$$3^\circ\ ROH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O$$

يذوب إذا احتوى على ٦ ذرات كربون أو أقل	سائل عديم الذوبان

يتم التفاعل المذكور أعلاه فى الحال ، بينما يتفاعل ROH ٢° خلال خمس دقائق ، ROH ١° لايتفاعل على الإطلاق فى درجة حرارة الغرفة .

مسالة ١٣ – ٢٣ ذرة الهيدروجين فى OH لها إزاحة كيميائية تختلف باختلاف درجة الرابطة الهيدروجينية . لماذا يمكن اكتشاف إشارة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى من H فى ROH بعد رج العينة مع D_2O ثم إعادة تسجيل الطيف ؟

• يحدث التفاعل $ROH + D_2O \rightarrow ROD + DOH$ عن طريق تبادل الرابطة الهيدروجينية . ولا تكتشف إشارات D بمطياف الرنين النووى المغنطيسى البروتونى ، ولذلك إذا اختفت الإشارة التى نحن بصددها فإن هذا يعنى أنها كانت صادرة من ذرة هيدروجين ROH . وتظهر إشارة جديدة عند حوالى $\delta = 5$ ، وهى تنتج عن DOH .

مسالة ١٣ – ٢٤ تعطى الكيتونات المحتوية على مجموعة المثيل اختبار الهالوفورم :

$$\boxed{CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}}R \xrightarrow[I_2]{NaOH} CHI_3 + RCOO^-Na^+$$

مثيل كيتون راسب أصفر

ويستطيع اليود كذلك أن يؤكسد كحولات ١° ، ٢° إلى مركبات كربونيلية . أى من كحولات البيوتيل يعطى اختباراً موجباً للهالوفورم ؟

• الكحولات التي تحتوي على المجموعة

$$\boxed{CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}}-R$$

تتأكسد إلى

$$CH_3\underset{\displaystyle \|\atop O}{C}-R$$

وتعطى اختباراً موجباً . وكحول البيوتيل الوحيد الذى يعطى اختباراً موجباً هو

$$CH_3\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_2CH_3$$

مسائل إضــافية

مسألة ١٣ – ٢٥ اذكر أسماء IUPAC لكل من الكحولات التالية . أى منها ١° ، ٢° ، ٣° ؟

(أ) $CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-OH$ (ب) $HO-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2C_6H_5$ (جـ) حلقة خماسية: $C(H)(H)$ ، $C(H)(H)$ ، $C(H)(H)$ ، $C(H)(H)$ ، $C(CH_3)(OH)$

(د) $CH_3\underset{OH}{\overset{CH_2CH_3}{C}}-CH_2CH_3$ (هـ) $Cl-\underset{CH_3-\underset{C_6H_4\text{-}m\text{-}Cl}{C}-CH_3}{CH}CH_2CH=CHCH_2OH$

•(أ) ٢ – مثيل – ١ – بيوتانول ، ١° ، (ب) ٢ – مثيل – ٣ – فنيل – ١ – بروبانول ، ١° . (جـ) ١ – مثيل – ١ – سيكلو بنتانول ، ٣° . (د) ٣ – مثيل – ٣ – بنتانول ، ٣° . (هـ) ٥ – كلورو– ٦ – مثيل – ٦ (٣ – كلوروفنيل) – ٢ – هبتين – ١ – أول (أطول سلسلة تحتوى على مجموعة OH بها سبع ذرات من الكربون، ويكون المقطع هبتا – . ويبتدىء الترقيم من نهاية السلسلة المتصلة بمجموعة OH ، وبهذا يكون ١ – أول . وتحتوى الحلقة الأروماتية على ذرة كلور فى موضع ٣ ابتداء من نقطة اتصالها ، وهى توضع بين أقواس لتوضيح أن الحلقة بأجمعها متصلة بالسلسلة عند ذرة الكربون C^6 ، وتتصل ذرة الكلور الأخرى بالسلسلة عند C^5) ، ١° .

مسألة ١٣ – ٢٦ اكتب الصيغ الجزيئية المكثفة وأسماء IUPAC لكل من (أ) فاينيل كربينول ، (ب) ثنائى فنيل كربينول ، (جـ) ثنائى مثيل أثيل كربينول ، (د) بنزيل كربينول .

•(أ) $H_2C=CHCH_2OH$ ٢ – بروبين – ١ – أول (كحول ألايل)

(ب) $(C_6H_5)_2CH-OH$ ثنائى فنيل ميثانول (بنزهيدرول)

(جـ) $(CH_3)_2C(CH_2CH_3)—OH$ ٢ – مثيل – ٢ – بيوتانول

(د) $C_6H_5—\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2OH$ ٢ – فنيل إيثانول (بيتا – فنيل إيثانول)

مسألة ١٣ – ٢٧ تسمى مركبات ثنائية الهيدروكسيل بالجليكولات . اذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) أثيلين جليكول (ب) بروبلين جليكول ، (جـ) ثلاثي مثيلين جليكول .

• (أ) $HOCH_2CH_2OH$ (ب) $CH_3CHOHCH_2OH$ (جـ) $HOCH_2CH_2CH_2OH$

مسألة ١٣ – ٢٨ لماذا لايتكون $(CH_3)_3COH$ من تفاعل $(CH_3)_3CCl$ مع OH^- ؟

• تتفاعل هاليدات الألكيل ٣° مع القواعد ويزال منها HCl بواسطة تفاعل E2 معطية الكينات ، وهي لاتدخل في تفاعلات الاستبدال S_N2 لتكوين الكحولات . وتحت الظروف المناسبة لاستبدال S_N1، مثل التسخين مع الماء في الدايوكسان ، يعطي الهاليد $(CH_3)CCl$ حصيلة جيدة من الكحول المقابل .

مسألة ١٣ – ٢٩ اذكر ناتج الأكسدة البورونية لكل من (أ) سيكلوهكسين ، (ب) سس – ٢ – فنيل – ٢ – بيوتين (جـ) ترانس – ٢ – فنيل – ٢ – بيوتين .

• تعتبر إضافة الماء H_2O عملية سس ومضادة لمركونيكوف. انظر شكل ١٣ – ٢ . وفي شكل ١٣ – ٢ (جـ) ، يوضح الزوج الثاني من الأشكال الفراغية أن ذرات الهيدروجين تخسف بعضها البعض ، كما تخسف مجموعات المثيل بعضها البعض . والأشكال الفراغية المترنحة الأكثر ثباتاً غير موضحة .

(أ) سيكلوهكسين $\xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ B_2H_6}$ سيكلوهكسانول (H OH)

(ب) Ph, H, Me, Me — bottomside attack / topside attack — Ph, Me, H, Me, (H), (OH) — ≡ — Ph, Me, Me, H, OH, H — أنانتيومرات

محسوف — ثريو — مترنح

أشكال فراغية

شكل ١٣ – ٢

أنانتيومرات

أرثرو

أشكال فراغية

شكل ١٣ ـ ٢

مسألة ١٣ ـ ٣٠ اذكر صيغة تركيبية لكاشف جرينيارد ولألدهيد أو كيتون يمكن أن يتفاعلا معاً لتكوين كل من الكحولات التالية بعد التحلل المائى : (أ) ٢ ـ بيوتانول ، (ب) كحول بنزيل ، (جـ) ٢،٤ـثنائى ـ مثيل ـ ٣ ـ بنتانول ، (د) بيوتانول ثلاثى .

• تنشأ جميع ذرات كربون الكربينول وجميع مابه من مجموعات R أو Ar ، ماعدا واحدة فقط ، من المركب الكربونيل. ويكتب المستبدل الذى منشأه كاشف جرينيارد داخل مستطيل كما هو موضح . (أ) هناك تركيبتان محتملتان من المواد المتفاعلة هما :

$$CH_3CH_2\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \boxed{CH_3}MgBr} CH_3CH_2\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}\boxed{CH_3}$$

$$CH_3\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \boxed{CH_3CH_2}MgBr} CH_3{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}\boxed{CH_2CH_3}$$

(ب)
$$H_2C{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \boxed{C_6H_5}MgBr} \boxed{C_6H_5}CH_2OH$$

(جـ)
$$(CH_3)_2CH{-}\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \boxed{(CH_3)_2CH}MgBr} \boxed{(CH_3)_2CH}{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}CH(CH_3)_2$$

(د)
$$CH_3{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \boxed{CH_3}MgBr} CH_3{-}\overset{\boxed{CH_3}}{\underset{OH}{C}}{-}CH_3$$

مسألة ١٣ ـ ٣١ إذا حدث تفاعل بين كواشف جرينيارد والألدهيدات والكيتونات التالية ، ثم حللت النواتج مائياً ، فماهو الكحول الناتج فى كل حالة ؟ (أ) بنزالدهيد $(C_6H_5CH=O)$ ، C_2H_5MgBr . (ب) أسيتالدهيد وبروميد مثيل مغنسيوم . (جـ) أسيتون وبروميد بنزيل مغنسيوم (د) فورمالدهيد وبروميد سيكلوهكسيل مغنسيوم . (هـ) أسيتوفينون $(C_6H_5\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_3)$ وبروميد أثيل مغنسيوم .

*(أ) ١ – فنيل – ١ – بروبانول

$$C_6H_5CH{=}O + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5C(H)(C_2H_5){-}OH$$

(ب) ١ – فنيل – ٢ – بربانول

$$CH_3CH{=}O + C_6H_5CH_2MgBr \longrightarrow C_6H_5CH_2C(H)(CH_3){-}OH$$

(جـ) ١ – فنيل – ٢ – مثيل – ٢ – بروبانول

$$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3 + C_6H_5CH_2MgBr \longrightarrow C_6H_5CH_2C(CH_3)(OH){-}CH_3$$

(د) سيكلوهكسيل كربينول

$$H_2C{=}O + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow C_6H_{11}CH_2OH$$

(هـ) ٢ – فنيل – ٢ – بيوتانول

$$C_6H_5{-}C({=}O){-}CH_3 + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3$$

مسألة ١٣ – ٣٢ استخدم C_2H_5MgBr فى تفاعل جرينيارد واحد لتحضير ع – بيوتانول

* $$\boxed{C_2H_5}MgBr + H_2C\underset{O}{—}CH_2 \xrightarrow{(S_N2)} \boxed{C_2H_5}{-}CH_2{-}CH_2\bar{O}\overset{+}{M}gBr \xrightarrow{H_2O} C_2H_5CH_2CH_2OH$$

أكسيد أثيلين

مسألة ١٣ – ٣٣ اذكر ميكانيكية التفاعلات التالية :

(أ) $$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$$

(ب) $$CH_3CH(CH_3){-}CH(OH)CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3C(CH_3)(Cl)CH_2CH_3$$

(جـ) $$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3{-}C(CH_3)(Cl){-}CH_2CH_3$$

لماذا يحدث التعدل فى (ب) فقط ؟

*(أ) الميكانيكية عبارة عن S_N2 حيث أننا نستبدل Cl مكان H_2O فى ROH_2^+ ١°.

(ب) الميكانيكية S_N1 .

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_3{-}C(CH_3)(H){-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{\sim H:} CH_3{-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Cl^-} CH_3{-}C(CH_3)(Cl){-}CH_2{-}CH_3$$

R^+ ٢° (أقل ثباتاً) R^+ ٣° (أكثر ثباتاً)

(جـ) الميكانيكية S_N1 ، ويتفاعل $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3$ ٣° الثابت مع Cl^- ، ولايحدث تعدل ..

مسألة ١٣ – ٣٤ لماذا يعطى تفاعل نزع الماء من مركب ١ – فنيل – ٢ – بروبانول فى وجود الحمض، ١ – فنيل – ١ – بروبين ، بدلا من ١ – فنيل – ٢ – بروبين ؟

• ١ – فنيل – ١ – بروبين ، $PhCH = CHCH_3$ الكين أكثر استبدالا ، ويكون بذلك أكثر ثباتاً من ١ – فنيل – ٢ – بروبين $PhCH_2CH = CH_2$. ومن أهم العوامل التى تزيد من ثبات المركب الأول ، إن الرابطة الثنائية فيه تزدوج مع الحلقة .

مسألة ١٣ – ٣٥ اذكر صيغة كحول يستخدم فى تحضير كل من المركبات التالية ، ثم اذكر الظروف المناسبة للتفاعل

(أ) $C_6H_5COCH_3$ ، (ب) CH_3CH_2CHO ، (جـ) $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$

• (أ) تعتبر الكيتونات نواتج لأكسدة الكحولات ٢°.

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[KMnO_4 \text{ or } K_2Cr_2O_7]{H^+} C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

١ – فنيل إيثانول ــــــ أسيتوفينون

(ب) يمكن إجراء الأكسدة العادية إذا كانت درجة غليان الألدهيد أقل من ١٠٠° م . ونظراً لأن درجة غليان الألدهيد أقل من درجة غليان الكحول ، فإن الألدهيد يتقطر بمجرد تكونه ، مما يقلل من فرصة أكسدته إلى حمض الكربوكسليك .

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H^+, K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2CH{=}O$$

١ – بروبانول (٩٨°م) ــــــ بروبيونالدهيد (٥٠°م)

(جـ) يعطى الكحول ١° RCH_2OH ، عند أكسدته المتصلة $RCOOH$.

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH \xrightarrow[Cr_2O_7^{2-},\ H^+]{MnO_4^- \text{ or}} CH_3CH_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

٢ – مثيل – ١ – بيوتانول

مسألة ١٣ – ٣٦ اكتب الصيغة التركيبية للكحول الناتج عن الأكسدة الزئبقية – وإزالة الزئبق ، من كل من : (أ) ١ – هبتين ، (ب) ١ – مثيل سيكلوهكسين ، (جـ) ٣,٣ – ثنائى مثيل – ١ – بيوتين

• الإضافة النهائية للماء تتمشى مع قاعدة مركونيكوف

(أ) ٢ – هبتانول $CH_3(CH_2)_4CHOHCH_3$

(ب) ١ – مثيل سيكلوهكسانول (حلقة سداسية تحمل OH و CH_3 على نفس الكربون)

(جـ) ٣,٣ – ثنائى مثيل – ٢ – بيوتانول $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ (لا يحدث تعدل) .

مسألة ١٣ – ٣٧ إذا كان كحول أيسوبروبيل هو المادة العضوية الوحيدة المتوافرة ، بين كيف يمكن تحضير ٢,٢ – ثنائى مثيل – ٢ – بيوتانول

• هذا الكحول ٣° ، ويحضر $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2$ من كاشف جرينيارد وكيتون .

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{H^+,MnO_4^-} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH(Br)CH_3 \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH(MgBr)CH_3$$

$$\longrightarrow CH_3-C(CH_3)(\overset{-}{O}\overset{+}{Mg}Br)-CH(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3C(CH_3)(OH)-CH(CH_3)-CH_3 + Mg(OH)Br$$

مسألة ١٣ – ٣٨ استخدم الفورمالدهيد و ٢ – بيوتانول لتحضير ١,٢ – ثنائى برومو – ٢ – مثيل بيوتان .

• الناتج عبارة عن ثنائى بروميد متجاور $BrCH_2CBr(CH_3)CH_2CH_3$ ، وهو يتكون من الألكين ٢ – مثيل – ١ – بيوتين .

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

الذى يجب أن يحضر من

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2OH$$

الذى يحضر بدوره كما يلى :

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2\underset{MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ HCHO} CH_3CH_2\underset{CH_2OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

٢ – مثيل – ١ – بيوتانول

ومع ذلك ، فإن نزع الماء من ٢ – مثيل – ١ – بيوتانول بواسطة حمض الكبريتيك ، يعطى ٢ – مثيل – ٢ – بيوتين عن طريق تعدل أيون الكربونيوم .

$$CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2^+ \xrightarrow{\sim:H} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}-CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

٢ – مثيل – ٢ – بيوتين

ويحضر الألكين المطلوب بنزع الحمض الهالوجينى .

$$CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}}CH_2Br$$

مسألة ١٣ – ٣٩ كيف تحضر

$$C_6H_5CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$$

من بروميد البنزيل والبروبيونالدهيد

• $$C_6H_5CH_2Br \xrightarrow[\text{ether}]{Mg} \boxed{C_6H_5CH_2}MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2CHO} \boxed{C_6H_5CH_2}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow{aq.\ KMnO_4} C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_3$$

مسألة ١٣ — ٤٠ يتأكسد المركب $C_9H_{12}O$ تحت ظروف بالغة الشدة إلى حمض البنزويك . وهو يتفاعل مع CrO_3 كما يعطى اختبار اليودوفورم (مسألة ١٣ — ٢٤) ، فهل هذا المركب كيرال ؟

• بما أن ناتج الأكسدة هو حمض البنزويك ، فان المركب عبارة عن مستبدل أحادى للبنزين C_6H_5G . وبطرح C_6H_5 من $C_9H_{12}O$ يتبقى C_3H_7O ، وهى صيغة السلسلة الجانبية المشبعة . ويدل الاختبار الموجب لمركب CrO_3 على وجود مجموعة OH °١ أو °٢ ، والاحتمالات هى :

I: $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH_3$

II: $C_6H_5CH_2-CH(OH)-CH_3$

III: $C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2-OH$

IV: $C_6H_5-CH(CH_3)CH_2OH$

والمركب II فقط هو الذى يحتوى على المجموعة $CH(OH)CH_3$— اللازمة لإعطاء اختبار موجب لليودوفورم والمركب II كيرال .

مسألة ١٣ — ٤١ اقترح تحضيراً صناعياً ممكناً لكل من (أ) الكحول البيوتيل الثلاثى (ب) كحول الألايل ، (جـ) الجليسرول $(HOCH_2CHOHCH_2OH)$

• (أ)
$$\underset{\text{إيسوبيوتان}}{CH_3-CH(CH_3)-CH_3} \xrightarrow[\text{heat}]{\text{catalyst}} H_2 + \underset{\text{إيسوبيوتيلين}}{CH_3-C(CH_3)=CH_2} \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$$

(ب)
$$\underset{\text{بروبين}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow[\text{heat}]{Cl_2} \underset{\text{كلوريد الأيل}}{ClCH_2-CH=CH_2} \xrightarrow{HOH} \underset{\text{كحول الأيل}}{HOCH_2CH=CH_2}$$

(جـ)
$$\underset{\text{كلوريد الايل}}{ClCH_2-CH=CH_2} + HOCl \longrightarrow CH_2Cl-CHCl-CH_2OH \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{جليسرل}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)}$$

$$ClCH_2-CH=CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl \xrightarrow{OH^-} CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$$

مسألة ١٣ — ٤٢ اعط أرقاماً من ١ للأقل إلى ٥ للأعلى ، لبيان النشاط النسبى لكحولات البنزيلية التالية تجا HBr ، لتكوين بروميدات البنزيل : (أ) p-$Cl-C_6H_4CH_2OH$ ، (ب) $(C_6H_5)_2CHOH$ ، (جـ) p-$NO_2C_6H_4CH_2OH$ ، (د) $(C_6H_5)_3COH$ (هـ) $C_6H_5CH_2OH$.

• يعتمد الفرق فى معدلات التفاعل على القدرة النسبية للكحولات ، بعد استقبالها للبروتون ، على فقد الماء لتكوين R^+ . ويؤثر ثبات R^+ على $\Delta H^{\ddagger}$ لتكوين R^+ المبدئى فى الحالة الانتقالية ، وبذلك يحدد المعدل الكلى للتفاعل .

وتساعد المجموعات الجاذبة للألكترونات مثل NO_2 ، Cl الموجودة فى موضع البارا ، على تقليل ثبات R^+ وذلك بتكثيف الشحنة الموجبة وزيادة شدتها . وتعتبر مجموعة NO_2 فى (جـ) أكثر تأثيراً لأنها تقلل من الثبات عن طريق الإزاحة وعن طريق الرنين ، فى حين أن Cl فى (أ) تقلل من الثبات عن طريق الإزاحة فقط . وكلما زادت مجموعات الفنيل على ذرة الكربون البنزيلية ، زاد ثبات R^+ .

(أ) ٢ (ب) ٤ (جـ) ١ (د) ٥ (هـ) ٣

مسألة ١٣ — ٤٣ اذكر صيغاً تركيبية وعلامات كيميائية فراغية للمركبات العضوية من (A) إلى (H)

(أ) $(A) + \text{conc. } H_2SO_4 \xrightarrow{\text{cold}} CH_3-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} (B)$

(ب) $(R)\text{-}CH_3CHOHCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} (C) + (D)$

(جـ) $(R)\text{-}CH_3CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow (E) + (F) + (G)$

(د) $(R)\text{-}CH_3\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3CH_2MgBr} (H)$

• (أ) (A) سس أو ترنس $CH_3CH = CHCH_3$ أو $H_2C{=}CHCH_2CH_3$ ، (B) $CH_3CHOHCH_2CH_3$ ، الراسيمى . يمكن مهاجمة الوسيط $CH_3C^+HCH_2CH_3$ من الجهتين بواسطة HSO_4^- ليعطى استركبريتات حمضى راسيمى غير نشيط ضوئياً ، يتحلل مائياً إلى ٢ — بيوتانول الراسيمى .

(ب) (C) هو $(R,R)\text{-}CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$ نشيط ضوئياً ، (D) هو $(R,S)\text{-}CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_3$ ميزو

ويتبع تفاعل الهيدرة قاعدة مركونيكوف ، وتتكون ذرة كربون كيرالية جديدة متشابهة . وتبقى ذرة الكربون الكيرالية الأصلية على هيئة R ، ولكن ذرة الكربون الكيرالية الجديدة قد تكون R أو S . ولا يتكون الدياستيريومران بكيات متساوية (انظر مسألة ٥ — ١٧ (ب)) .

(جـ) (E) هو $H_3CH_2CHBrCH = CH_2$ — الراسيمى ، (F) ترانس — ، (G) سس — $CH_3CH_2CH = CHCH_2Br$
الوسيط R^+ فى تفاعل S_N1 الذى نحن بصدده هو كاتيون أليل يتم تثبيته بالرنين (لا مركزة الشحنة)

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH{=}CH_2 \longleftrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH\overset{+}{C}H_2 \text{ or } CH_3CH_2\overset{\delta+}{C}H{=}CH{=}\overset{\delta+}{C}H_2$$

ويقوم Br^- فى الخطوة الثانية ، بمهاجمة واحدة من ذرتى الكربون موجبتى الشحنة ليعطى أحد النواتج الثلاثة . وبما أن R^+ مسطح التركيب فإن ذرة الكربون الكيرالية فى (E) يمكن أن تكون R أو S ، ولهذا يكون (E) راسيمى . أما المركب (F) فهو الناتج الرئيسى لأنه أكثر ثباتاً (ترانس وثنائى الاستبدال) .

(د) (H) هو $(R)\text{-}CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2\boxed{CH_2CH_3}$ (هجوم S_N2 عند ذرة كربون ١° أقل استبدالا) ولا تتغير هيئة ذرة الكربون الكيرالية .

مسألة ١٣ — ٤٤ كيف تستطيع نظرية لويس للأحماض والقواعد أن تفسر وظيفة كل من (أ) $ZnCl_2$ فى كاشف لوكاس ؟ (ب) الأثير كذيب فى كاشف جرينيارد ؟

(أ)

$$ZnCl_2 + 2\,HCl \longrightarrow H_2ZnCl_4 \xrightarrow{ROH} ROH_2^+ \xrightarrow{Cl^-} RCl + H_2O$$

حمض لويس — حمض أقوى من HCl

( ) يتصرف $R'MgX$ كحمض لويس ، لأن ذرة المغنسيوم Mg يمكن أن تكون وصلة تناسقية مع زوج واحد من الألكترونات غير المرتبطة فى كل من ذرتى الأكسجين فى جزيئين من الأثير مكونة بذلك مركب الإضافة ،

$$\begin{array}{ccc} & R' & \\ R & | & R \\ :\ddot{O}: & Mg & :\ddot{O}: \\ R & | & R \\ & X & \end{array}$$

الذى يذوب بسهولة فى الأثير .

مسألة ١٣ — ٤٥ ارسم إسقاطات نيومان للأشكال الفراغية للإيثانولات المستبدلة التالية ، ثم توقع انتشارها النسبى :

(أ) FCH_2CH_2OH (ب) $H_2NCH_2CH_2OH$ ، (جـ) $BrCH_2CH_2OH$.

• إذا استخدمنا الحرف Z رمزاً للمستبدلات F ، H_2N ، Br ، فإن الأشكال الفراغية يمكن أن تكون بصفة عامة ، مضادة أو جوش .

مضاد — جوش

ويكون الشكل الفراغى جوش هو الأكثر ثباتاً بالنسبة لكل من (أ) ، (ب) وهو أكثر وجوداً بسبب تكون رابطة هيدروجينية مع كل من F ، N . والشكل الفراغى المضاد هو الأكثر ثباتاً فى (جـ) لعدم وجود رابطة هيدروجينية ، ولأن تنافر القطب — قطب يؤدى إلى وقوع كل من OH ، Br فى أوضاع متباعدة إلى أقصى حد ممكن .

مسألة ١٣ — ٤٦ استنتج تركيب المركب $C_4H_{10}O$ الذى يعطى البيانات التالية فى طيف الرنين النووى المغنطيسى : δ = ٠,٨ (إشارة ثنائية ، ست ذرات هيدروجين) ، δ = ١,٧ (إشارة متعددة معقدة ، ذرة هيدروجين واحدة) ، δ = ٣,٢ (ثنائية ، ذرتى هيدروجين) ، δ = ٤,٢ (إشارة مفردة ، ذرة هيدروجين واحدة ، وتختفى بعد رج العينة مع D_2O) .

• الإشارة المفردة عند δ = ٤,٢ والتى تختفى بعد الرج مع D_2O تنتج من ذرة هيدروجين OH(مسألة ١٣ — ٢٣) ، ولابد أن يكون المركب أحد كحولات البيوتيل الأربعة . وكحول الأيسوبيوتيل $(CH_3)_2CHCH_2OH$ هو الوحيد الذى يحتوى على ست ذرات متكافئة من الهيدروجين (مجموعتا CH_3) والذى يمكن له تفسير الإشارة الثنائية عند δ = ٠,٨ من ست ذرات هيدروجين وكذلك الإشارة المتعددة من ذرة هيدروجين واحدة عند δ = ١,٧ ، والإشارة الثنائية لذرتى هيدروجين فى المجال المنخفض عند δ = ٣,٢ بسبب وجود ذرة الأكسجين الجاذبة للألكترونات .

مسألة ١٣ — ٤٧ أكتب المعادلات الأيونية المتزنة لتفاعلات ريدوكس التالية :

(أ) $CH_3CHOHCH_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \xrightarrow{heat} CH_3{-}CO{-}CH_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + K_2SO_4$

(ب)
$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ H_2C & & CH \\ & CH_2 & \end{matrix} + KMnO_4 \xrightarrow{heat} \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & COO^- \\ | & & \\ H_2C & & COO^- \\ & CH_2 & \end{matrix} + MnO_2 + OH^- + H_2O + K^+$$

• أكتب المعادلات الجزئية لتفاعلات الأكسدة والاختزال ثم افعل ما يلي (١) وازن الشحنات بإضافة H^+ في المحاليل الحمضية أو OH^- في المحاليل القلوية . (٢) وازن أعداد ذرات الأكسجين بإضافة جزيئات الماء إلى جانب من المعادلة (٣) وازن أعداد ذرات الهيدروجين بإضافة ذرات الهيدروجين إلى أحد جوانب المعادلة ، والعدد المضاف هو عدد المكافئات للأكسدة أو الاختزال .

(أ) الأكسدة — الاختزال

$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

(١) في حالة الحمض وازن الشحنات بإضافة H^+:
(لا تغيير)

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}$

(٢) وازن الأكسجين بالماء H_2O :
(لا تغيير)

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

(٣) وازن الهيدروجين H :

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6H \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\qquad$ $(CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + 2H$

(٤) وازن المكافئات :

$$3[(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + 2H]$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6H \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$\overline{3(CH_3)_2CHOH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3(CH_3)_2C{=}O + 2Cr^{3+} + 7H_2O}$$

(٥) أضف :

(ب) الأكسدة — الاختزال

$$(CH_2)_4\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} \longrightarrow (CH_2)_4\begin{matrix} COO^- \\ \\ COO^- \end{matrix} \qquad MnO_4 \longrightarrow MnO_2$$

(١) في حالة القاعدة ، وازن الشحنات بواسطة OH^- :

$$2OH^- + (CH_2)_4\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} \longrightarrow (CH_2)_4\begin{matrix} COO^- \\ \\ COO^- \end{matrix} \qquad MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^-$$

(٢) وازن الأكسجين بالماء H_2O :

$2OH^- + C_6H_{10} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_8O_4^{2-}$ $\qquad$ $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- + H_2O$

(٣) وازن الهيدروجين H :

$$3H + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- + H_2O \qquad 2OH^- + C_6H_{10} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_8O_4^{2-} + 8H$$

(٤) وازن المكافئات :

$$3[2OH^- + C_6H_{10} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_8O_4^{2-} + 8H]$$
$$8[3H + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- + H_2O]$$

(٥) أضف :

$$3C_6H_{10} + 8MnO_4^- \longrightarrow 3C_6H_8O_4^{2-} + 8MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O$$

مسألة ١٣ – ٤٨ تعطى محاولة إزالة الماء من الإيثانول بالتقطير التجزيئى ، ٩٥ ٪ إيثانول ، وهو أزيوتروب 'azeotrope' يغلى عند درجة حرارة ثابتة هى ٧٨,١٥°م ولهذا أزيوتروب درجة غليان أقل من كل من الماء (١٠٠°م) والإيثانول (٧٨,٣°م) ويعتبر أى خليط من السوائل أزيوتروب إذا أعطى هذا الخليط بخاراً له نفس التركيب . كيف يؤدى غليان الكحول ٩٥ ٪ مع المغنسيوم إلى إزالة ما تبقى من الماء ؟ .

• $Mg + H_2O \rightarrow H_2 + Mg(OH)_2$
غير ذائب

ويتقطر الإيثانول الجاف ، وهو يسمى المطلق ، تاركا هيدروكسيد المغنسيوم غير الذائب .

مسألة ١٣ – ٤٩ فسر السبب فى أن أكثر القمم وضوحاً (أساسية) لمركب ١ – بروبانول تظهر عند m/e = ٣١ ، بينما تظهر مثيلتها لكحول الألايل عند m/e = ٥٧ .

• ينكسر $CH_3CH_2—CH_2OH^{+\cdot}$ أساساً إلى

$$CH_3CH_2\cdot + \overset{+}{C}H_2\ddot{O}H \longleftrightarrow H_2C{=}\overset{+}{\ddot{O}}H$$

(عند m/e = ٣١) بدلا من $CH_3CH_2\overset{+}{C}HOH + H$ ، وذلك لأن الرابطة $C\overset{+}{—}C$ تكون أضعف من الرابطة $C—H$. أما فى كحول الألايل ،

$$CH_2{=}CH\underset{H}{\overset{H}{C}}—OH$$

فإن الرابطة $C—H$ تنكسر لتعطى

$$CH_2{=}CH\underset{H}{\overset{+}{C}}—OH$$

(وله m/e = ٥٧) ويثبت هذا الكاتيون بكل من $CH_2{=}CH$ والأكسجين .

مسألة ١٣ – ٥٠ يعطى المركب $C_5H_{12}O$ فى ثنائى مثيل سلفوكسيد ، قمة مفردة لبروتون مجموعة OH . ما هو هذا المركب ؟

• إذا كانت إشارة الهيدروجين فى مجموعة OH إشارة مفردة ، فإن الكحول يجب أن يكون ٣° (مسألة ١٢ – ٦٠) . والمركب هو $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$

الفصل الرابع عشر

الأثيرات والايبوكسيدات والجليكولات

١٤ ــ ١ مقدمة ــ التسمية

الأثيرات البسيطة (المتماثلة) صيغتها العامة R—O—R أو Ar—O—Ar ، والأثيرات المختلطة (غير المتماثلة) هى R—O—R' أو Ar—O—Ar' أو Ar—O—R . وفى طريقة الاشتقاق ، تسمى كل من R ، Ar بكلمات منفصلة ثم تضاف كلمة « أثير » . أما فى نظام IUPAC فتسمى الأثيرات (ROR) كمشتقات الكوكسى (RO)' للألكانات .

مسألة ١٤ — ١ أذكر الإسم المشتق وإسم IUPAC للأثيرات التالية :

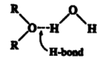
(أ) $CH_3O(CH_2)_3CH_3$ (ب) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)CH_2CH_3$

(جـ) $C_6H_5OCH_2CH_3$ (د) $p\text{-}NO_2C_6H_4OCH_3$

(أ) مثيل ن — بيوتيل أثير ، ١ — ميثوكسى بيوتان . (ب) إيسوبروبيل بيوتيل (ثانوى) أثير ، ٢ — إيسوبروبوكسى بيوتان (اختر أطول سلسلة من ذرات الكربون كأساس للألكان) (جـ) إثيل فنيل إثير ، إيثوكسى بنزين (يسمى عادة فنيتول) . (د) مثيل بارا — نتروفنيل أثير ، بارا — نتروميثوكسى بنزين (يسمى عادة بارا — نترو أنيسول) .

مسألة ١٤ — ٢ فسر ما يلى : (أ) للأثيرات عزم ازدواج محسوس (≈ ١٫١٨ D) . (ب) للأثيرات نقط غليان أقل ما لأيسومراتها الكحولية . (جـ) ذوبانية كل من الأثيرات والكحولات الايسومرية فى الماء متقاربة .

(أ) زاوية الرابطة C—O—C قيمتها حوالى ١١٠° ، وعزم الازدواج لكل من رابطتى C—O لا يلغى بعضه بعضاً (ب) غياب مجموعة OH فى الأثيرات يستبعد وجود رابطة هيدروجينية ، ولهذا لا توجد قوى تجاذب قوية بين جزيئات الأثير مثل تلك الموجودة بين جزيئات الكحول . والقطبية الضعيفة للأثيرات ليس لها تأثير يذكر . (جـ) تستطيع ذرة الأكسجين فى الأثيرات تكوين رابطة هيدروجينية مع ذرات الهيدروجين فى جزيئات الماء .



١٤ ــ ٢ التحضير

الأثيرات البسيطة :

١ — نزع بين — جزيئى للماء من الكحولات (أنظر قسم ١٣ — ٣ ، ص ٢٧٥)

٢ — هاليدات الكيل ٢° مع أكسيد الفضة .

$$2(CH_3)_2CHCl + Ag_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2 + 2AgCl$$

الأثيرات المختلطة :

١ ـ تخليق وليامسون :

$$Na^+R'\ddot{O}:^- + R(:X) \xrightarrow{(S_N2)} R'OR + Na^+ + X^- \qquad X = Cl, Br, I, OSO_2R, OSO_2Ar$$

alkoxide 1° or 2°

٢ ـ استخدام الدايازوميثان لتكوين الأثيرات المثيلية :

$$n\text{-}C_7H_{13}OH + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{(Lewis acid)}]{BF_3} n\text{-}C_7H_{13}OCH_3 + N_2$$

مثيل ع ـ هبتيل أثير

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5OCH_3$$

أنيسول

٣ ـ الزئبقة الألكوكسية ـ إزالة الزئبق 'Alkoxymercuration - demercuration'

تتم زئبقة الألكينات فى الكحول لتكوين الأثيرات

$$RCH{=}CH_2 + R'OH + Hg(OCOCF_3)_2 \longrightarrow RCH(OR')CH_2HgOCOCF_3 \xrightarrow{NaBH_4} RCH(OR')CH_3$$

مسألة ١٤ ـ ٣ قارن ميكانيكية تكوين أثير بنزع الماء بين الجزيئى من (أ) كحول ١° ، (ب) كحول ٣° ، (جـ) كحول ٢° .

- (أ) بالنسبة للكحولات ١° مثل ع ـ بيوتانول ، تكون الميكانيكية S_N2 ، ويكون فيها الكحول هو النيوكليوفيل المهاجم ، والماء هو المجموعة التاركة ، ولا يوجد هناك تعدل .

$$n\text{-}C_3H_7CH_2\overset{H}{O} + n\text{-}C_3H_7CH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} n\text{-}C_3H_7CH_2\overset{+}{O}(H)CH_2C_3H_7\text{-}n \xrightarrow{-H^+} n\text{-}C_3H_7CH_2OCH_2C_3H_7\text{-}n$$

(ب) الميكانيكية بالنسبة للكحولات ٣° هى S_N1 .

$$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{slow} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow[fast]{RCH_2\ddot{O}H} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}(H){-}CH_2R \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_3C{-}O{-}CH_2R$$

ولا يستطيع $(CH_3)_3C^+$ أن يتفاعل مع $(CH_3)_3COH$ أو أى كحول ٣° آخر ، وذلك بسبب الإعاقة الفراغية الكبيرة ، ولكنه يستطيع أن يتفاعل مع كحول ١° RCH_2OH كما هو موضح أعلاه .

(جـ) تستطيع الكحولات ٢° أن تتفاعل بكلا الطريقتين . وقد يحدث التعدل عند تفاعلها بميكانيكية S_N1 .

مسألة ١٤ ـ ٤ أذكر الأثيرات التى تتكون فى التفاعل بين H_2SO_4 المركز وكميات جزيئية متكافئة من الإيثانول ومن (أ) الميثانول . (ب) البيوتانول الثلاثى .

- (أ) تتفاعل هذه الكحولات ١° بميكانيكية S_N2 لتعطى خليطاً من ثلاث أثيرات : $C_2H_5OC_2H_5$ من جزيئين من C_2H_5OH ، CH_3OCH_3 من جزيئين من CH_3OH ، $C_2H_5OCH_3$ من جزىء من كل من C_2H_5OH ، CH_3OH .

(ب) هذا التفاعل S_N1 .

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3\overset{+}{C}OH_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3\overset{+}{C} \xrightarrow[-H^+]{CH_3CH_2OH} (CH_3)_3C—O—CH_2CH_3$$

إثيل بيوتيل (ثلاثى) أثير

والتفاعل بين $(CH_3)_3C^+$ والكحول $(CH_3)_3COH$ معاق فراغيا ويحدث بسرعة أقل .

مسألة ١٤—٥ اشرح السبب فى تكوين حصيلة جيدة من الأثير المختلط من تفاعل خليط من $H_2C=CHCH_2OH$ ، i - C_3H_7OH.

• الأثير هو $H_2C=CHCH_2OCH(CH_3)_2$. ويقوم $H_2C=CHCH_2OH$ بتكوين الأيون الثابت $H_2C=CH\overset{+}{C}H_2$ الذى يتفاعل بعد ذلك مع i-C_3H_7OH .

مسألة ١٤ — ٦ استخدم ما يلزم من المواد الأولية لتخليق الأثيرات التالية ، واختر من بين عمليات نزع الماء بين — الجزيئية ، تخليق وليامسون أو الزئبقة الألكوكسية — نزع الزئبق ، ثم وضح السبب فى اختيارك لكل طريقة .

(أ) $CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_3$ (ب) $CH_3CH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2CH_3$ (جـ) سيكلوهكسيل أثير .

• (أ) استخدم تخليق وليامسون ؛ $CH_3(CH_2)_3Cl + C_2H_5O^-Na^+$. وبما أن الزئبقة الألكوكسية عبارة عن إضافة مركونيكوف ، فانه لا يمكن استخدامها لتحضير أثير تكون فيه كل من مجموعتى R ١° . ولا يمكن استخدام نزع الماء بين الجزيئى لتخليق أثير مختلط إلا إذا كانت إحدى مجموعات R تستطيع أن تعطى R^+ ثابت .

(ب)

$$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + Hg(OCOCF_3)_2 + n\text{-}C_3H_7OH \longrightarrow \overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_2HgOCOCF_3)—OC_3H_7\text{-}n \xrightarrow{NaBH_4} \overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)OC_3H_7\text{-}n$$

وهذا أفضل من تخليق وليامسون نظرا لعدم وجود تفاعل إزالة منافس :

(جـ) نزع الماء ؛ كحول سيكلوهكسيل يعطى سيكلوهكسيل أثير فى وجود حمض الكبريتيك . وهذا أثير بسيط .

مسألة ١٤ — ٧ أذكر خطوات التحضيرات التالية : (أ) $(CH_3)_2CH—O—CH_2CH(OH)CH_2OH$ من البروبيلين ، (ب) $CH_3CH_2—O—CH_2C_6H_4NO_2\text{-}p$ من الطولوين والكحولات الأليفاتية .

(أ) يحضر الجليكول بالأكسدة المعتدلة للأثير غير المشبع المذكور فى مسألة ١٤ — ٥ .

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{Na} CH_3CH(O^-)CH_3 \text{ (Isopropoxide anion)}$$

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ 500\ ^\circ C} ClCH_2CH=CH_2 \text{ (Allyl chloride)}$$

$$\text{Isopropoxide anion} + \text{Allyl chloride} \longrightarrow Cl^- + (CH_3)_2CH—O—CH_2CH=CH_2 \text{ (Isopropyl allyl ether)} \xrightarrow{dil.\ KMnO_4} (CH_3)_2CH—O—CH_2CH(OH)—CH_2OH$$

(ب) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}NO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Cl \xrightarrow{C_2H_5O^-Na^+} p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2OC_2H_5$

وتحتاج هذه الطريقة إلى خطوات أقل مما تحتاج إليه $p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2O^- + C_2H_5Br$.

مسألة ١٤ – ٨ (R) – ٢ – أوكتانول وأثيره الأثيل لهما دوران يسارى . تنبأ بالهيئة الفراغية وبعلامة دوران الأثير الأثيل المحضر من هذا الكحول بواسطة (أ) التفاعل مع الصوديوم ثم C_2H_5Br ، (ب) التفاعل مع HBr المركز ثم مع $C_2H_5O^-Na^+$ فى مذيب ذى ثابت عزل منخفض .

• (أ) لا تتكسر أى رابطة من الروابط المتصلة بذرة الكربون الكيرالية للكحول فى هذا التفاعل ، ولذلك فان الهيئة R لا تتغير ، والأثير يكون يسارى الدوران . (ب) هذه الظروف الخاصة بتفاعل الكحول مع HBr تساعد على ميكانيكية S_N2 ، وتنقلب فيها ذرة الكربون الكيرالية . كذلك يتم الهجوم بواسطة RO^- بميكانيكية S_N2 والنتيجة النهائية لانقلابين متتاليين هو الاحتفاظ بالهيئة الفراغية كما هى :

$$\underset{(R)}{H-\overset{C_6H_{13}}{\underset{CH_3}{C}}-OH} \xrightarrow{HBr} \underset{(S)}{Br-\overset{C_6H_{13}}{\underset{CH_3}{C}}-H} \xrightarrow{Na^+\,^-OC_2H_5} \underset{(R)}{H-\overset{C_6H_{13}}{\underset{CH_3}{C}}-O-C_2H_5}$$

١٤ — ٣ الخواص الكيميائية

الأثيرات قاعدية التفاعل بسبب وجود أزواج من الألكترونات غير المرتبطة على ذرة الأكسجين . أنظر مسألة ١٣ – ١٤ (أ) .

وتتكسر الأثيرات بواسطة HI المركز $(ROR + HI \rightarrow ROH + RI)$ ، وفى وجــود زيادة من HI يتم التفاعل وتدخل الأثيرات كذلك فى استبدال الشق – الحر عند ذرة الكربون الفا .

مسألة ١٤ – ٩ (أ) بين كيف تتكسر روابط الأثيرات بواسطة HI بميكانيكية S_N2 أو S_N1 . (ب) لماذا كان HI كاشف أفضل من HBr لهذا النوع من التفاعل ؟

(أ) الخطوة ١

$$\underset{Base_1}{R-O-R'} + \underset{Acid_2}{HI} \longrightarrow \underset{Acid_1}{R-\overset{+}{\underset{H}{O}}-R'} + \underset{Base_2}{I^-}$$

الخطوة ٢ (S_N2)

$$I^- + R-\overset{H}{\underset{+}{O}}-R' \xrightarrow{slow} RI + HOR' \quad (R \text{ is } 1°)$$

الخطوة ٢ (S_N1)

$$R\overset{H}{\underset{+}{O}}R' \xrightarrow{slow} R^+ + R'OH \quad (R \text{ is } 3°)$$

الخطوة ٣ (S_N1) $R^+ + I^- \rightarrow RI$

$$R^+ + I^- \longrightarrow RI$$

(ب) HI حمض أقوى من HBr ، ويعطى تركيزاً أكبر من أيون الأوكزونيوم

$$R-\overset{H}{\underset{+}{O}}-R$$

وكذلك يعتبر I^- نيوكليوفيل أفضل فى تفاعل S_N2 عن Br^- .

مسألة ١٤ — ١٠ فسر المشاهدات التالية :

$$(CH_3)_3COCH_3 \xrightarrow[(1)]{\text{anhyd. HI, ether}} CH_3I + (CH_3)_3COH$$

$$(CH_3)_3COCH_3 \xrightarrow[(2)]{\text{aq. HI}} CH_3OH + (CH_3)_3CI$$

• تساعد القطبية المرتفعة للمذيب (H_2O) فى تفاعل (2) على حدوث ميكانيكية S_N1 وتعطى R^+ ٣° .

$$CH_3\overset{+}{\underset{}{O}}(H)C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3OH + (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{I^-} (CH_3)_3CI$$

أما القطبية المنخفضة للمذيب (الأثير) فى تفاعل (1) فتساعد على ميكانيكية S_N2 ، ويقوم النيوكليوفيل I^- بمهاجمة ذرة الكربون ١° لمجموعة CH_3 .

$$I^- + CH_3\overset{+}{O}(H)C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3I + HOC(CH_3)_3$$

مسألة ١٤ — ١١ لماذا ينكسر الأثير $ArOR$ ليعطى RI ، $ArOH$ بدلا من ArI ، ROH ؟

• لا يحدث الهجوم من نوع S_N2 بواسطة I^- بسهولة على ذرة كربون فى حلقة البنزين ، ولا يتكون $C_6H_5^+$ بواسطة تفاعل S_N1 ، ولهذا لا يمكن أن ينتج ArI .

مسألة ١٤ — ١٢ لماذا تحدث تفاعلات استبدال الشق الحر للأثيرات غالباً على ذرة الكربون ألفا ؟

• الوسيط الناتج وهو شق ألفا — الكيل $R\dot{C}HOR$ يتم تثبيته بعدم مركزية الكثافة الألكترونية بواسطة ذرة الأكسجين المجاورة من خلال ارتباط π الممتد . وعلى ضوء الرنين يمكن كتابة ذلك كما يلى :

$$R\dot{C}H-\ddot{O}-R \longleftrightarrow RCH=\dot{O}^{+}-R$$

مسألة ١٤ — ١٣ (أ) أذكر ميكانيكية لتكوين الهيدروبيروكسيدات المتفجرة الصلبة مثل

$$RCH(OOH)OCH_2R$$

من الأثيرات والأكسجين . (ب) لماذا يجب تنقية الأثيرات قبل التقطير ؟

• (أ) خطوة الإبتداء

$$RCH_2OCH_2R + \cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot \longrightarrow R\dot{C}HOCH_2R + H-\ddot{O}-\ddot{O}\cdot$$

خطوة التوالى ١

$$R\dot{C}HOCH_2R + \cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot \longrightarrow RCH(O-O\cdot)OCH_2R$$

خطوة التوالى ٢

$$RCH(O-O\cdot)OCH_2R + RCH_2OCH_2R \longrightarrow RCH(O-OH)OCH_2R + R\dot{C}HOCH_2R$$

(ب) قد يحتوى الأثير على الهيدروبيروكسيدات التى تتركز أثناء تقطير الأثير وقد تنفجر . وتنقى الأثيرات عادة بخلطها مع محلول كبريتات الحديدوز التى تختزل الهيدروبيروكسيدات إلى الكحولات غير المتفجرة ($ROOH \rightarrow ROH$) .

مسألة ١٤ — ١٤ هل يتكون البيروكسيد بسرعة أكبر مع $(RCH_2)_2O$ أو مع $(R_2CH)_2O$ ؟

• يتكون بسرعة أكبر مع $(R_2CH)_2O$ لأن الشق ٢° أكثر ثباتاً ويتكون بسهولة .

مسألة ١٤ — ١٥ كيف يمكن التمييز بين $C_2H_5OC_2H_5$ ، ء C_4H_9OH بواسطة (أ) التفاعلات الكيميائية ، (ب) الطرق الطيفية .

• (أ) يعطى ء — C_4H_9OH اختبارا موجباً مع CrO_3 فى وجود الحمض ، ويتصاعد منه الهيدروجين عند إضافة الصوديوم ، ولا يعطى الأثير الإثيل الجاف كلا الاختبارين .

(ب) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب n-C_4H_9OH يظهر به امتداد الرابطة O—H عند حوالى ٣٥٠٠ سم$^{-1}$.

مسألة ١٤ — ١٦ أذكر اختبارا كيميائياً لتمييز بين C_5H_{12} ، $(C_2H_5)_2O$.

• الأثير الإثيل $(C_2H_5)_2O$ له خواص قاعدية ويذوب فى حمض الكبريتيك المركز وبذلك يختلف عن الهيدروكربون C_5H_{12} .

$$(C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2OH^+ + HSO_4^-$$

١٤ — ٤ الجليكولات

تحضير الجليكولات — ٢,١ :

١ — أكسدة الألكينات (أنظر جدول ٦ — ١ ومسألة ٦ — ٣٠ ، ٦ — ٣١) .

٢ — التحلل المائى لثنائى هاليدات الألكايلين والهالوهيدرينات :

$$\underset{\text{ثنائى هاليد متجاور}}{R\text{—}\underset{Cl}{\underset{|}{C}H}\text{—}\underset{Cl}{\underset{|}{C}H_2}} \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} R\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{C}H_2} \xleftarrow{H_2O,\ OH^-} \underset{\text{٢,١ — هالو كحول (هالو هيدرين)}}{R\text{—}\underset{Cl}{\underset{|}{C}H}\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{C}H_2}}$$

٣ — التحلل المائى لأكاسيد الأوليفينات :

$$RCH\underset{O}{\text{—}}CH_2 \xrightarrow{H_3O^+} R\underset{OH}{\underset{|}{C}H}\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{C}H_2}$$

٤ — اختزال مركبات الكربونيل :

تحضر الجليكولات — ٢,١ المتناسقة التى تعرف باسم البيناكولات ، بطريقة الاختزال ثنائية الجزىء للألدهيدات أو الكيتونات

$$R\text{—}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{—}R' + R\text{—}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{—}R' \xrightarrow{\text{Mg in ether}} R\text{—}\underset{O^-}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}\text{———}\underset{O^-}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}\text{—}R \;(Mg^{2+}) \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{بيناكول}}{R\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}\text{———}\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}\text{—}R} + Mg(OH)_2$$

مسألة ١٤ — ١٧ ماهو المركب الذى تستخدمه لتحضير ٣,٢ — ثنائى فنيل — ٣,٢ — بيوتان دايول

$$C_6H_5\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)C_6H_5$$

بواسطة (أ) التحلل المائى لهاليد ؟ (ب) الاختزال ثنائى الجزىء لمركب كربونيل ؟

• (أ) $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)ClC_6H_5$ أو $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)OHC_6H_5$. (ب) $C_6H_5COCH_3$.

التفاعلات المميزة للجليكولات

١ – الأكسدة مع كسر الرابطة بحمض فوق اليوديك (HIO_4)

$$-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}- \xrightarrow{HIO_4} \left[-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-OH\right] + \left[HO-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\right] \xrightarrow{-H_2O} -\underset{O}{\overset{\|}{C}}- + -\underset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

added OH's

bond cleaves

تعطى مجموعة OH ١° $H_2C{=}O$ ؛ وتعطى OH ٢° ألدهيد RCHO ؛ وتعطى OH ٣° كيتونا $R_2C{=}O$ وعند وجود مجموعتى هيدروكسيل متجاورتين فى كحول عديد الهيدروكسيل فإن هذا الوضع يسمى « التجاور » ويدل عدد جزيئات HIO_4 المستهلكة فى التفاعل على عدد هذه التجاورات .

مسألة ١٤ – ١٨ اذكر النواتج المتكونة من أكسدة وكسر الرابطة لجليكولات التالية :

(أ) $HOCH_2CH_2OH$ (ب) $CH_3CHOHCH_2OH$ (ج) $(CH_3)_2COHCHOHCH_3$ (د) $HOCH_2CH_2CH_2OH$.

(أ)

$$H-\underset{\underset{1°}{OH}}{\overset{H}{C}}-\underset{\underset{1°}{OH}}{\overset{H}{C}}-H \longrightarrow \left[H-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OH + HO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-H\right] \xrightarrow{-2H_2O} 2\ H_2C{=}O$$

فورمالدهيد

(ب)

$$CH_3-\underset{\underset{2°}{OH}}{\overset{H}{C}}-\underset{\underset{1°}{OH}}{\overset{H}{C}}-H \longrightarrow CH_3-\overset{H}{C}{=}O + O{=}\overset{H}{C}H$$

ألدهيد فورمالدهيد

(ج)

$$CH_3-\underset{\underset{3°}{OH}}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{\underset{2°}{OH}}{\overset{H}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{C}{=}O + O{=}\overset{H}{C}-CH_3$$

كيتون ألدهيد

(د) لايحدث تفاعل . لاتقع مجموعات الهيدروكسيل على ذرتى كربون متجاورتين .

مسألة ١٤ – ١٩ اذكر النواتج المتكونة وعدد جزيئات HIO_4 التى تستهلك عند تفاعلها مع ٢،٤ – ثنائى مثيل – ٢،٣،٤،٥ – هكسان تترول . وضح التجاورات بخطوط متعرجة .

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3, \quad HIO_4 \text{ ٣ جزيئات من}$$

$$CH_3\underset{O}{\overset{H}{C}} + \left[HO-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-OH\right] + \left[HO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OH\right] + \underset{O}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

أسيتالدهيد ، أسيتون

$$\left[HO-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} \underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}=O \quad \text{حمض أسيتيك}$$

$$\left[HO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} \underset{OH}{\overset{H}{C}}=O \quad \text{حمض فورميك}$$

لاحظ أن مجموعات $—C—OH$ التى تقع فى وسط الجزىء تتأكسد إلى $COOH$ – نظراً لكسر رابطة الكربون $C—C$ على كلا الجانبين .

مسألة ١٤ – ٢٠ يحدث كسر فوق اليودات أيضاً مع الفا – هيدروكسى كيتونات والفا – ثنائى الكيتونات . اذكر النواتج المتكونة من (أ) $(CH_3)_2COHCC_2H_5$ (مع $C=O$)، (ب) $C_6H_5C—C—CH_3$ (مع مجموعتى $C=O$).

• (أ)

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{\|O}{C}-C_2H_5 \xrightarrow{HIO_4} CH_3-\overset{CH_3}{C}=O + HO\underset{\|O}{C}-C_2H_5$$

كيتون ، حمض كربوكسليك

(ب)

$$C_6H_5-\underset{\|O}{C}-\underset{\|O}{C}-CH_3 \xrightarrow{HIO_4} C_6H_5-\underset{\|O}{C}-OH + H-O-\underset{\|O}{C}-CH_3$$

مسألة ١٤ – ٢١ ماهو الجليكول الذى يتأكسد بواسطة HIO_4 إلى : (أ) $H_2C=O$ ، $CH_3CH(CH_3)CH_2CHO$ ؟ (ب) CH_3CH_2CHO ، $(CH_3)_2C=O$ ؟

• اكتب تراكيب النواتج بحيث تكون مجموعات $C=O$ فى وضع رأسى

$$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{\|O}{\overset{H}{C}} \quad \text{and} \quad \underset{\|O}{\overset{H}{C}}-H$$

أوصل هذه التراكيب خلال ذرات كربون مجموعات الكربونيل ، ثم استبدل $=O$ بمجموعة OH لتعطى :

(أ) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$

٤ – مثيل – ١,٢ – بنتان دايول

(ب) (b) $CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{CH}CH_2CH_3$

٢ – مثيل – ٢,٣ – بنتان دايول

مسألة ١٤ — ٢٢ ماهو المركب الذى يتفاعل مع ٢ مول من HIO_4 ليعطى خليطاً متكافئاً من C_6H_5CHO ، $HCOOH$ ، CH_3CHO ؟

• تعنى الأكسدة بواسطة ٢ مول من HIO_4 لتكوين ٣ مول من الناتج أن المركب ترايول وبه « تجاورين » . وينتج $HCOOH$ من أكسدة ذرة الكربون الوسطى بينما ينتج الألدهيدان من ذرتى الكربون الواقعتين على كلا جانبى هذه الذرة .

$$C_6H_5-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{2HIO_4} C_6H_5-\underset{O}{\overset{\|}{C}}H + H\underset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

تعدل البيناكول :

تعطى الجليكولات عند معاملتها بالحمض الدهيدات أو كيتونات بواسطة التعدل . وهناك أربع خطوات :

(١) دخول بروتون على مجموعة OH ، (٢) فقد الماء H_2O لتكوين R^+ ، (٣) انتقال — ٢،١ . بالنسبة لكل من :H أو :R أو :Ar حيث يتكون كاتيون أكثر ثباتاً ، (٤) فقد بروتون H^+ لتكوين الناتج .

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(1)]{H^+} CH_3-\underset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(2)]{-H_2O} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{+}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(3)]{\sim :CH_3}$$

بيناكول — a 3° R^+

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{:\ddot{O}H}{\overset{+}{C}}-CH_3 \longleftrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{:\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(4)]{-H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

كيتون بروتونى ! كاتيون أكثر ثباتاً — بيناكولون

وعندما تكون الجليكولات غير متناسقة ، فإن الناتج المتكون يعتمد أساساً على أى من مجموعات الهيدروكسيل هى التى يتم فقدها على هيئة الماء لتكوين الكاتيون الأكثر ثباتاً R^+ ، ثم بعد ذلك على طبيعة المجموعة المهاجرة . وترتيب القدرة على الهجرة هو $Ar > H$ أو R

مسألة ١٤ — ٢٣ اكتب الصيغ التركيبية للنواتج الرئيسية فى تعدل البيناكول لكل من : (أ) ٢ — مثيل — ٣،٢ — بيوتان دايول ، (ب) ١،١ — ثنائى فنيل — ٢ — مثيل — ٢،١ — بروبان دايول ، (جـ) ١،١،٢ — ثلاثى فنيل — ٢،١ — بروبان دايول . وضح مجموعة OH التى استقبلت البروتون والمجموعات المهاجرة .

• (أ)

$$CH_3-\underset{OH^a}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH^b}{\overset{H}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(2)\ -H_2O]{(1)\ +H^+} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{+}{\overset{H}{C}}-CH_3 \text{ or } CH_3-\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$$

2° R^+ ($-OH^b$) — more stable 3° R^+ ($-OH^a$)

يدخل R^+ °٣ ، وهو المفضل ، فى تعدل يتناول مجموعة :CH_3 معطياً

$$(CH_3)_3C-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \quad (I)$$

أو تمدل يتناول مجموعة :H ليعطى

$$(CH_3)_2-\underset{\underset{H}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \quad (II)$$

و بما أن هناك فارقاً ضئيلا فى قدرة كل من H أو R على الهجرة ، فإن كلا من (I) ، (II) يصبحان ناتجين رئيسين .

(ب) إدخال بروتون على OH^a ، ثم فقد الماء ، يعطى (I) كما هو موضح فيما بعد . ويعطى التفاعل المماثل مع OH^b ، $(CH_3)_2\overset{+}{C}C(OH)(C_6H_5)_2$(II). و بما أن (I) يثبت بواسطة مجموعتى C_6H_5 فى حين يثبت (II) بمجموعتى CH_3 فإن (I) يكون أكثر ثباتاً من (II) . ويبنى على ذلك أن (I) له الأفضلية فى التكوين ويعطى (III) .

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH^a}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH^b}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(2)\ -H_2O]{(1)\ +H^+} C_6H_5-\underset{+}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(3)]{\sim CH_3}$$

(I)

$$C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{+}{C}}-CH_3 \xrightarrow[(4)]{-H^+} C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

(III)

ويعطى فقد OH^b

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C(CH_3)_2C_6H_5 \quad (IV)$$

(جـ)

$$C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH^a}{|}}{C}}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH^b}{|}}{C}}-CH_3$$

يعطى فقد OH^a الكاتيون $(C_6H_5)_2C^+-C(OH)(C_6H_5)(CH_3)$ الأكثر ثباتاً . وتهاجر المجموعة C_6H_5 بدلا من CH_3 حيث تعطى

$$(C_6H_5)_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

وهو الناتج الرئيسى . أما هجرة CH_3 فسوف تعطى

$$(C_6H_5)_2C(CH_3)\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

الذى ينتج كذلك من فقد OH^b

١٤ — ٥ موجز كيمياء الجليكولات

التحضير

١ — الجليكولات

(أ) أكسدة الألكينات

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[2\ H_2O]{1\ RCO_3H} RCH(OH){-}CHR(OH)$$

$$RCH{=}CHR \xrightarrow{KMnO_4} RCH(OH){-}CHR(OH)$$

(ب) التحلل المائي

ثنائي الهالوجين: $RCH(X){-}CHR(X) \xrightarrow{OH^-} RCH(OH){-}CHR(OH)$

هالوهيدرين: $RCH(OH){-}CHR(X) \xrightarrow{OH^-} RCH(OH){-}CHR(OH)$

إيبوكسيد: $RCH{-}CHR$ (O) $\xrightarrow{H_2O,\ H^+} RCH(OH){-}CHR(OH)$

(جـ) الاختزال الثنائي الجزيء للكربونيل rbonyl

$$R_2C{=}O + Mg(HCl) \longrightarrow R_2C(OH){-}C(OH){-}R_2$$

الخواص

١ — تكوين الأستر

$$+ R'COX \longrightarrow RCH(OOCR'){-}CHR(OOCR')$$

٢ — الأكسدة

$$+ KMnO_4 \longrightarrow 2RCOOH$$

$$+ HIO_4 \longrightarrow 2\,RCH{=}O$$

٣ — تعدل البيناكول

$$+ H_2SO_4 \longrightarrow R_3C{-}C({=}O){-}R$$

التحضير

٢ — الأيبوكسيدات (أو كزيرانات)

(أ) أكسدة الألكين بفوق الأحماض

$$>C{=}C< \xrightarrow{RCO_3H} -C{-}C-\ (\text{O})$$

(ب) تفاعل وليامسون
(هالوهيدرين وقاعدة)

$$-C(OH){-}C{-}X \xrightarrow{OH^-} -C(O^-){-}C{-}X \xrightarrow{-X^-} -C{-}C-\ (\text{O})$$

٣ — الكيمياء الفراغية لتكوين الجليكولات

(أ) سيكلوالكينات: $\xrightarrow{RCO_3H}$ ترانس ؛ $\xrightarrow{KMnO_4}$ سس

(ب) مع الألكينات المتناسقة

سس الكينات $\xrightarrow{RCO_3H}$ راسيمي ؛ سس الكينات $\xrightarrow{KMnO_4}$ ميزو

ترانس الكينات $\xrightarrow{KMnO_4}$ راسيمي ؛ ترانس الكينات $\xrightarrow{RCO_3H}$ ميزو

الخواص

٤ — الكسر المعجل بالحمض

$$+ HOH \longrightarrow HO{-}C{-}C{-}OH$$

$$+ ROH \longrightarrow RO{-}C{-}C{-}OH$$

$$+ ArOH \longrightarrow ArO{-}C{-}C{-}OH$$

$$+ HX \longrightarrow X{-}C{-}C{-}OH$$

٥ — الكسر المعجل بالقاعدة

$$+ RO^- \longrightarrow RO{-}C{-}C{-}O^- \xrightarrow{H^+} RO{-}C{-}C{-}OH$$

٦ — كاشف جرينيارد

$$+ 1.\ RMgX,\ 2.\ H_2O \longrightarrow R{-}C{-}C{-}OH$$

مسائل اضافية

مسألة ١٤ – ٢٤ اذكر الصيغة التركيبية واسم IUPAC لكل من (أ) ء – بروبيل بروبينيل أثير (ب) أيسوبيوتيل بيوتيل (ثلاثى) أثير .

• (أ) ١ – (ء – بروبوكسى) – ١ – بروبين $CH_3CH_2CH_2-O-CH=CHCH_3$

(ب) ٢ – أيسوبيوتوكسى – ٢ – مثيل بروبان $CH_3CH(CH_3)CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_3$

مسألة ١٤ – ٢٥ اشرح السبب فى أن $[(CH_3)_3C]_2O$ لايمكن تحضيره بتفاعل وليامسون أو بتفاعل نزع الماء من $(CH_3)_3COH$

• يؤدى التفاعل بين $(CH_3)_3CO^-K^+$ ، $(CH_3)_3CCl$ إلى إزالة E2 وتكوين الأيسوبيوتيلين . وينتج هذا الألكين كذلك من تفاعل $(CH_3)_3COH$ مع حمض الكبريتيك ، حيث يفقد R^+ كاتيون البيوتيل الثلاثى الناتج بروتون H^+ . والهجوم بواسطة $(CH_3)_3C^+$ على الكحول $(CH_3)_3COH$ الذى يؤدى إلى تكوين الأثير ، يعتبر تفاعلا معاقاً فراغياً – وقد يرجع عدم ثبات أثير البيوتيل الثلاثى فى حمض الكبريتيك إلى الازدحام الفراغى لمجموعات المثيل .

مسألة ١٤ – ٢٦ اذكر أساسيات ميكانيكية الإضافات المعجلة بالحمض والقاعدة ، إلى أكسيد الأثيلين ، ثم اذكر الصيغة التركيبية لنواتج إضافة كل مما يأتى : (أ) H_2O ، (ب) CH_3OH ، (جـ) CH_3NH_2 (د) CH_3CH_2SH .

• فى وجود الحمض ، يتم أولا إدخال بروتون على ذرة الأكسجين

$$H{:}A + \underset{O}{-C-C-} \longrightarrow :A^- + \underset{\overset{+}{O}H}{-C-C-} \xrightarrow[\text{or } S_N1]{S_N2} \underset{A\quad OH}{-C-C-}$$

ويستطيع الأيبوكسيد البروتونى أن يتفاعل كذلك مع المذيبات النيوكليوفيلية مثل CH_3OH .

$$CH_3\underset{H}{\ddot{O}}{:} + \underset{\overset{+}{O}H}{-C-C-} \longrightarrow \underset{CH_3\overset{+}{O}H\quad OH}{-C-C-} \xrightarrow{-H^+} \underset{CH_3O\quad OH}{-C-C-}$$

وفى وجود القاعدة ، تفتح الحلقة بالهجوم النيوكليوفيل على ذرة الكربون الأقل استبدالا لتعطى أنيون الكوكسيد الذى يستقبل بروتون بعد ذلك . ويعزى النشاط إلى الحلقة الثلاثية شديدة التوتر التى تكسر بسهولة .

$$B{:}^- + \underset{O}{-C-C-} \xrightarrow{S_N2} \underset{B\quad O^-}{-C-C-} \xrightarrow{H^+} \underset{B\quad OH}{-C-C-}$$

(أ) $HOCH_2CH_2OH$ ، (ب) $CH_3OCH_2CH_2OH$ ، (جـ) $CH_3NHCH_2CH_2OH$ ، (د) $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$.

مسألة ١٤ – ٢٧ اقترح تركيباً لكل من المركبات من (A) إلى (F)

$$H_2C{=}CH_2 + (A) \longrightarrow ClCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{heat}]{H_2SO_4} (B) \xrightarrow{\text{alc. KOH}} (C)$$

$$(CH_3)_3CBr + \text{alc. KOH} \longrightarrow (D) \xrightarrow{HOCl} (E) \xrightarrow{NaOH} (F)$$

• (A) $HOCl$ (B) $ClCH_2CH_2—O—CH_2CH_2Cl$ (C) $H_2C{=}CH—O—CH{=}CH_2$

(D) $(CH_3)_2C{=}CH_2$ (E) $(CH_3)_2C(OH)—CH_2Cl$ (F) $(CH_3)_2C—CH_2$ (حلقة إيبوكسيد عبر O)

وتكوين أكسيد أيسوبيوتيلين (F) عبارة عن تفاعل S_N2 داخلى

$$(CH_3)_2C(OH)—CH_2Cl \xrightarrow[NaOH]{conc.} \left[(CH_3)_2C(O^-)—CH_2—Cl\right] \longrightarrow (CH_3)_2C\overset{O}{—}CH_2 + Cl^-$$

مسألة ١٤ — ٢٨ هل تتمشى قمم m/e ١٠٢ ، ٨٧ ، ٥٩ (قمة الأساس) مع ن – بيوتيل أثيل أثير (A) أو مع ن – بنتيل مثيل أثير (B) ؟ اذكر تركيب الفتات التى يساند إجابتك .

$$\overset{\beta'}{C}H_3\overset{\alpha'}{C}H_2O\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2CH_2CH_3 \ (A) \qquad \overset{\alpha'}{C}H_3O\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2CH_2CH_2CH_3 \ (B)$$

P^+ الأصلية $m/e =$ ١٠٢ ، وهو الوزن الجزيئى للأثير . وتنشأ القمم الأخرى كما يلى :

$$١٠٢ - ١٥\ (CH_3) = ٨٧ \qquad C^{\alpha}—C^{\beta} \qquad ١٠٢ - ٤٣\ (C_3H_7) = ٥٩$$

ويحدث تفتت أيونات P^+ للأثيرات أساساً عند الروابط $C^{\alpha}—C^{\beta}$ ويتلاءم المركب (A) مع هذه البيانات الخاصة بالأيون $(m/e = 87;$ $H_2\overset{+}{C}—OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ؛ كسر الرابطة $C^{\alpha'}—C^{\beta'}$ و $(m/e = 59;$ $CH_3CH_2O—\overset{+}{C}H_2$ ؛ كسر الرابطة $C^{\alpha}—C^{\beta}$. ويؤدى كسر روابط $C^{\alpha}—C^{\beta}$ فى (B) إلى تكوين الكاتيون $CH_3O{=}\overset{+}{C}H_2\ (m/e = 45)$، ولكن هذه القمة لم تشاهد .

مسألة ١٤ — ٢٩ حضر الأثيرات التالية مبتدئاً بالبنزين أو الطولوين أو الفينول (C_6H_5OH) أو السيكلوهكسانول أو أى مركب اليفاتى به ثلاثة ذرات من الكربون أو أقل ، أو أى مذيب أو كاشف غير عضوى : (أ) أثير ثنائى البنزيل ، (ب) ثنائى ن – بيوتيل أثير ، (ج) أثيل أيسوبروبيل أثير ، (د) سيكلوهكسيل مثيل أثير ، (هـ) بارا – نتروفنيل أثيل أثير (و) ثنائى فاينيل أثير ، (ز) ثنائى فنيل أثير .

• (أ) $$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[light]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[H_2O]{OH^-} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} (C_6H_5CH_2)_2O$$

(ب) $$\boxed{CH_3CH_2}—MgBr + \overset{O}{CH_2CH_2} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ reaction} \boxed{CH_3CH_2}—CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$$

(ج) $$\underset{(1°)}{CH_3CH_2Br} + Na^+\bar{O}CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH_2OCH(CH_3)_2 + Na^+Br^-$$

استخدم RX ١° لتقليل من تفاعل الإزالة E2 المنافس أو استخدم

$$CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH_2OH \xrightarrow{Hg(OCOCF_3)} CH_3CH(OCH_2CH_3)CH_2HgOCOCF_3 \xrightarrow{NaBH_4} \text{ناتج}$$

(د) $$C_6H_{11}OH + CH_2N_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_{11}OCH_3 + N_2 \quad or \quad C_6H_{11}OH \xrightarrow{Na} C_6H_{11}O^-Na^+ \xrightarrow{CH_3I} C_6H_{11}OCH_3$$

(هـ) $$C_6H_5OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5O^-Na^+ \xrightarrow{C_2H_5Br} C_6H_5OC_2H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}NO_2C_6H_4OC_2H_5$$

يحتاج تخليق وليامسون لأثير اريل الكيل إلى أن تكون Ar جزءاً من النيوكليوفيل ArO^- وليس من الهاليد ، نظراً لأن ArX لاتدخل بسهولة فى استبدالات S_N2 . لاحظ أنه نظراً لأن ArOH أكثر حمضية بكثير من ROH ، فإنه يتحول إلى ArO^- بواسطة OH^- بدلا من Na كما فى حالة الكحول .

(و) أنظر مسألة ١٤ — ٢٧ ، مركبات (A) ، (B) ، (C) . ولايمكن استخدام كحول الفاينيل $H_2C{=}CHOH$ كمادة ابتدائية لأنه غير ثابت ويتعدل إلى الأسيتالدهيد CH_3CHO . ولابد من إدخال الرابطة الثنائية بعد تكوين رابطة الأثير .

(ز)
$$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[Cu\,(>200\,^\circ C),\ \text{no solvent}]{C_6H_5O^-Na^+} (C_6H_5)_2O$$

لاتدخل الفينولات فى تفاعل نزع الماء بين — الجزيئى . وبالرغم من أن هاليدات الأريل لايمكن استخدامها كمواد أساسية متفاعلة فى تخليق وليامسون النموذجى ، إلا أنها تدخل فى تخليق معدل مشابه لتخليق وليامسون عند درجات الحرارة المرتفعة فى وجود النحاس Cu.

مسألة ١٤ — ٣٠ حضر جليكول الأثيلين من المركبات التالية : (أ) أثيلين ، (ب) أكسيد الأثيلين (جـ) ١،٢ — ثنائى كلورو إيثان.

• (أ) أكسدة :
$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{dil. aq. KMnO}_4} HOCH_2{-}CH_2OH$$

(ب) تحلل بالحمض :
$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} HOCH_2{-}CH_2OH$$

(جـ) تحلل بالقاعدة :
$$ClCH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} HOCH_2{-}CH_2OH$$

مسألة ١٤ — ٣١ ماهى الوحدة البنائية التى يلزم وجودها فى جزىء ما للحصول على CO_2 فى تفاعل كسر الرابطة بفوق اليودات ؟

• CO_2 هو انهيدريد حمض الكربونيك

$$HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

وتشير مجموعات OH إلى كسر رباطى C—C متجاورين ، وعلى هذا يلزم وجود C=O فى المادة الأصلية . وإحدى الوحدات المحتملة هى :

$$-\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\;\vdots\;\underset{\underset{O}{\|}}{C}\;\vdots\;\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

وفيها تتحول ذرة الكربون الوسطى إلى CO_2 .

مسألة ١٤ — ٣٢ يتفاعل مول واحد من المركب $C_6H_{14}O_5$ مع ٤ مول من HIO_4 ، وتتكون النواتج التالية (بالمول) : ١ H_2CO ، ١ $CH_3CH{=}O$ ، ٣ $HCOOH$. اذكر تركيباً محتملا لمركب $C_6H_{14}O_5$.

• هناك أربعة « تجاورات » . وتتكون الألدهيدات $H_2C{=}O$ ، CH_3CHO بأكسدة مجموعات C—OH الطرفية . ويحتوى تتابع الكحول المتعدد على تجاورين من مجموعات C—OH الوسطية ، وهى تتكسر إلى $HCOOH$. والتتابع التالى

$$\underbrace{H{-}\overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}}_{\text{فورمالدهيد}}\qquad \underbrace{\overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}OH\quad \overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}OH\quad \overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}OH}_{\text{٣ مول حمض فورميك}}\qquad \underbrace{\overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}CH_3}_{\text{أسيتالدهيد}}$$

يعطى التركيب

$$H-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$$

مسألة ١٤ – ٣٣ اذكر الخطوات وكذلك النواتج لتعدل البيناكول لكل من (أ) ٣ – فنيل – ١,٢ – بروبان دايول .(ب) ٢,٣– ثنائي فنيل – ٢,٣ – بيوتان دايول .

• (أ)

$$C_6H_5CH_2-\overset{2°}{\underset{OH}{C}H}-\overset{1°}{\underset{OH}{C}H_2} \xrightarrow[(2)\ -H_2O]{(1)\ +H^+} C_6H_5CH_2-\overset{+}{C}H-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-H$$

$$\downarrow \sim :H$$

$$C_6H_5CH_2CH_2-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xleftarrow{-H^+} C_6H_5CH_2-CH_2-\underset{OH}{\overset{+}{C}}-H$$

ويدخل بروتون على المجموعة OH ٢° ، ثم تفقد بعد ذلك على هيئة H_2O ، وذلك لأن لها الأفضلية على OH ١° .

(ب)

$$C_6H_5\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{^+OH_2}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{+}{C}}-C_6H_5$$

$$\downarrow \sim :C_6H_5$$

$$CH_3-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{C_6H_5}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5 \xleftarrow{-H^+} {}^+\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{C_6H_5}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_5$$

وحيث أن البيناكول المتناسق لايعطى إلا R^+ واحد ، فإن الناتج تحدده القدرة الأكبر لمجموعة C_6H_5 على الهجرة .

مسألة ١٤ – ٣٤ بين كيف يستخدم أكسيد الأثيلين فى صنع المذيبات العضوية التالية التى تمتزج بالماء :

(أ) كربيتول $(C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$

(ب) ثنائي أثيلين جليكول $(HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$

(جـ) ثنائي إيثانول أمين $(HOCH_2CH_2\overset{H}{N}CH_2CH_2OH)$ (د) ١,٤ – ديوكسان (١٤١)

(أ)

$$C_2H_5\ddot{O}H + H_2C\overset{O}{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} C_2H_5OCH_2CH_2\ddot{O}H \xrightarrow[H^+]{H_2C\overset{O}{-}CH_2} C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

(ب)

$$H_2\ddot{O} + H_2C\overset{O}{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} HOCH_2CH_2\ddot{O}H \xrightarrow[H^+]{H_2C\overset{O}{-}CH_2} HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

(جـ) $\ddot{N}H_3 + H_2C\text{—}CH_2(O) \longrightarrow HOCH_2CH_2\ddot{N}H_2 \xrightarrow{H_2C\text{—}CH_2(O)} HOCH_2CH_2\text{—}NH\text{—}CH_2CH_2OH$

(د) $H_2C\text{—}CH_2(O) + H_2C\text{—}CH_2(O) \xrightarrow{H^+}$ (ديوكسان: حلقة سداسية بذرتي O)

مسألة ١٤ — ٣٥ تسمى الأثيرات كذلك « بطريقة الأوكزا » ، خاصة تلك التي تحتوى على أكثر من رابطة أثيرية واحدة . وتحصى ذرات أكسجين الأثير وكأنها ذرات كربون عند تعيين أطول سلسلة هيدروكربونية ، ثم يرمز إلى الأكسجين بالمقطع أوكزا —oxa ويرقم برقم للدلالة على موضعه استخدم هذه الطريقة لتسمية مايأتي :

(أ) $(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)_2$ (ب) $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

(جـ) (حلقة خماسية بذرة O) تتراهيدروفيوران (د) (حلقة سداسية بذرتي O) ديوكسان

• (أ) ٢,٢,٥ — ثلاثى مثيل — ٣ — أوكزاهكسان

$$\overset{1}{C}H_3\text{—}\overset{2}{C}(CH_3)_2\text{—}\overset{3}{O}\text{—}\overset{4}{C}H_2\text{—}\overset{5}{C}H(CH_3)\text{—}\overset{6}{C}H_3$$

(ب) ٣,٦ — ثنائى أوكزا — ١ — أوكتانول $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$.

(جـ) أوكزاسيكلوبنتان (د) ١,٤ — ثنائى أوكزا سيكلوهكسان

مسألة ١٤ — ٣٦ اذكر ميكانيكية تفسر تكون الأيسومرات المختلفة من تفاعل

$$(CH_3)_2C\text{—}CH_2(O)$$

مع الكحول المثيلى CH_3OH فى الوسط الحمضى (H^+) وفى الوسط القاعدى (CH_3O^-) .

• يتفاعل CH_3O^- بميكانيكية S_N2 ، ويهاجم ذرة الكربون الأقل استبدالا

$$(CH_3)_2C\text{—}CH_2(O) + {}^-\ddot{O}CH_3 \xrightarrow{HOCH_3} (CH_3)_2\text{—}C(OH)\text{—}CH_2OCH_3$$

أكسيدايسوبيوتيلين

وفى وجود الحمض ، تعطى ميكانيكية S_N1 R^+ ٣° الأكثر ثباتاً .

$$(CH_3)_2C\text{—}CH_2(O) \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C\text{—}CH_2(\overset{+}{O}H) \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2OH \quad (\text{a } 3^\circ R^+)$$

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2OH \xrightarrow{CH_3OH,\ -H^+} (CH_3)_2C(OCH_3)CH_2OH$$

$$\not\rightarrow (CH_3)_2C(OH)\text{—}\overset{+}{C}H_2 \quad 1^\circ R^+$$

مسألة ١٤ – ٣٧ اكتب تركيباً لكل من نواتج تفاعل مايلي :

(أ) $H_3C—CH—CH_2$ (حلقة إيبوكسيد عبر O) $+ CH_3NH_2$ (ب) $C_6H_5CH—CH_2$ (حلقة إيبوكسيد عبر O) + dry HCl

• (أ) $CH_3—CH(OH)—CH_2(NHCH_3)$ (by S_N2) (ب) $C_6H_5—CH(Cl)—CH_2OH$ (by S_N1)

يسرى تفاعل (ب) عن طريق R^+ من النوع البنزيلي الثابت $C_6H_5\dot{C}HCH_2OH$.

مسألة ١٤ – ٣٨ لوحظت الكيمياء الفراغية التالية فى تعدل البيناكول التالى :

$$H—\overset{(S)\,-C^{*}-}{\underset{OH}{C^{b}}}—\overset{R'}{\underset{OH}{\underset{(R)}{C^{a}}}}—R \xrightarrow{H^+} H—\underset{O}{\overset{\|}{C^{b}}}—\overset{-C^{*}-\,(S)}{\underset{R}{\underset{(S)}{C^{a}}}}—R'$$

وتدل كل من (R) ، (S) على الهيئة ، وهى تستخدم لتعيين ما إذا كان هناك احتفاظ بالهيئة أم انقلاب . وذرة الكربون المرقمة C^* والمرتبطة بذرة الكربون C^b ، ذرة كيرالية صف الكيمياء الفراغية للمجموعة المهاجرة .

$$-\overset{|}{C^{*}}-$$

وكذلك لذرة الكربون C^a التى تمثل الطرف المهاجر اليه . أقترح حالة انتقالية لخطوة الهجرة .

• توجد المجموعة المهاجرة على هيئة (S) فى كل من المواد المتفاعلة والناتج ، وهى بهذا تهاجر مع احتفاظها بالهيئة ثابتة . وتبدأ المجموعة المهاجرة بالارتباط مع الجانب الأمامى لذرة الكربون الطرفية C^a قبل أن تترك C^b نهائياً .

وتنقلب ذرة الكربون الطرفية C^a حيث أن هيئتها تتغير من (R) إلى (S) وذلك لأن المجموعة المهاجرة تبدأ فى الارتباط مع ذرة الكربون C^a من الجهة الخلفية المقابلة للجهة التى تنفصل منها المجموعة التاركة H_2O ، والحالة الانتقالية هى

$$\begin{array}{c} C^{\delta+} \\ H \quad\quad\quad R' \\ C^{b}\,\text{=====}\,C^{a} \\ HO^{\delta+} \quad {}^{\delta+}OH_2 \quad R \end{array}$$

مسألة ١٤ – ٣٩ يعطى المركب $C_3H_8O_2$ اختباراً سالباً مع HIO_4 . اذكر جميع التراكيب المحتملة ، ثم وضح كيف يمكن باستخدام أطياف الرنين النووى المغنطيسى التمييز بين هذه التراكيب . لاحظ أنه يمكن عدم أخذ مركبات الدايول التوأمية فى الاعتبار حيث أنها غير ثابتة عادة .

• لاتوجد هناك درجات لعدم التشبع ، وبهذا لاتوجد حلقات أو روابط متعددة . ويجب أن توجد ذرات الأكسجين على هيئة $C—O—H$ أو $C—O—C$ ، ومن الممكن أن يكون المركب دايول أو هيدروكسى أثير أو ثنائى أثير . ويؤدى الاختبار السالب مع HIO_4 إلى استبعاد وجود الدايول المجاور . والأشكال المحتملة هى : دايول $HOCH_2^1CH_2^2CH_2^1OH$ (A) ؛ اثنين من مركبات هيدروكسى أثير $HOCH_2^1CH_2^2OCH_3^3$ (B) ؛ $HOCH_2^1OCH_2^2CH_3^3$ (C); وثنائى أثير (أسيتال) $CH_3OCH_2OCH_3$ (D) .

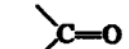
ويمكن التعرف على المركب (D) من طيف الأشعة تحت الحمراء فلا توجد به مجموعة OH ، ويعني هذا عدم وجود امتداد H—O في هذا الطيف ولا نشاهد قمم أعلى من ٢٩٥٠ سم$^{-1}$. ويمكن تمييز (A) عن كل من (B) ،(C) بطيف الرنين النووي المغنطيسي . وتوجد في (A) ثلاثة أنواع فقط من ذرات الهيدروجين المتكافئة ، كما هو موضح ٦٪ في حين أن كلا من (B) ، (C) يحتوي على أربعة أنواع . ويتبين من طيف الرنين لمركب (C) في ثنائي مثيل سلفوكسيد أن جميع قمم الهيدروجين منقسمة : H^3 رباعية ، وتزدوج مع H^4 الثلاثية ، و H^2 ثنائية تزدوج مع H^1 الثلاثية . ويوضح طيف الرنين النووي المغنطيسي لمركب (B) في ثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO إشارة أحادية حادة للهيدروجين H^4 التي تتكامل لثلاث ذرات من الهيدروجين . وهناك فروق أخرى يمكن ملاحظتها ، ولكن هذه الفروق المذكورة أعلاه تكفي التعرف على هذه المركبات . وثنائي مثيل سلفوكسيد DMSO المستخدم من النوع المستبدل بالديوتيريوم $(CD_3)_2SO$ وذلك لمنع التداخل مع الطيف .

الفصل الخامس عشر

المركبات الكربونيلية

١٥ ـــ ١ التسمية

تحتوى المركبات الكربونيلية على مجموعات H أو R أو Ar متصلة بمجموعة الكربونيل



وتحتوى الألدهيدات على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بمجموعة الكربونيل ، وتحتوى الكيتونات على مجموعات R أو Ar فقط .

الألدهيدات :

تحل الأسماء الشائعة محل المقطع « ic يك » وكلمة حمض في أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة وتستبدل بكلمة الدهيد . وتحدد مواضع المجموعات المستبدلة بواسطة الحروف الإغريقية مثل

$$-\overset{\varepsilon}{C}-\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-\overset{H|}{C}=O$$

وتستخدم أسماء IUPAC أطول سلسلة بها مجموعة الألدهيد $-CH=O$، ثم يضاف المقطع « آل al- » في نهاية اسم الألكان ، وترقم ذرة كربون مجموعة الألدهيد برقم ١ . وتسمى كذلك مجموعة الألدهيد بمجموعة الفورميل .

الكيتونات :

تستخدم الأسماء الشائعة اسم المجموعة R أو Ar على هيئة كلمات منفصلة بمصاحبة كلمة كيتون . ويقوم نظام IUPAC بإضافة المقطع « أون one- » إلى اسم أطول السلاسل .

أما في الجزيئات التي تحتوى على مجموعات وظيفية مثل $-COOH$ والتي يأتي ترتيبها أولا في التسمية ، فيشار إلى وجود مجموعة الكربونيل فيها بإضافة المقطع « كيتو » وهكذا يصبح $CH_3COCH_2CH_2COOH$ حمض كيتوبنتانويك .

مسألة ١٥ – ١ اذكر الأسماء الشائعة وأسماء IUPAC لكل من (أ) CH_3CHO ، (ب) $(CH_3)_2CHCH_2CHO$ (جـ) $CH_3CH_2CH_2CHClCHO$ ، (د) $(CH_3)_2CHCOCH_3$ ، (هـ) $CH_3CH_2COC_6H_5$ (و) $H_2C=CHCOCH_3$.

● (أ) أسيتالدهيد (من حمض أسيتيك) ، إيثانال ؛ (ب)

$$\overset{\gamma}{\underset{4}{C}}H_3-\overset{\beta}{\underset{3}{C}}H(CH_3)\overset{\alpha}{\underset{2}{C}}H_2\underset{1}{C}HO$$

بيتا – مثيل بيوتيرالدهيد ، ٣ – مثيل بيوتانال ، (جـ) ألفا – كلورو فاليرالدهيد ، ٢ – كلورو بنتانال ، (د) مثيل إيسوبروبيل

كيتون ، ٣ – مثيل – ٢ – بيوتانون ، (هـ) إثيل فنيل كيتون ، ١ – فنيل – ١ – بروبانون (بروبيوفينون) ، (و) مثيل فاينيل كيتون ، ٣ – بيوتين – ٢ – أون . والمجموعة $C=O$ أفضلية فى الترقيم على مجموعة $C=C$.

مسألة ١٥ – ٢ اكتب صيغاً تركيبية لكل من (أ) مثيل ايسوبيوتيل كيتون ، (ب) فنيل أسيتالدهيد ، (جـ) ٢ – مثيل – ٣ – بنتانون ، (د) ٣ – هكسينال ، (هـ) بيتا – كلورو بروبيونالدهيد .

• (أ) $CH_3-C(=O)-CH_2CH(CH_3)CH_3$ (ب) $C_6H_5CH_2-C(H)=O$ (جـ) $CH_3CH_2-C(=O)-CH(CH_3)CH_3$

(د) $CH_3CH_2CH=CHCH_2C(H)=O$ (هـ) $ClCH_2CH_2C(H)=O$

مسألة ١٥ – ٣ أكتب أسماء IUPAC والأسماء الشائعة لكل من (أ) $(CH_3)_3CCHO$ ، (ب) $C_6H_5CH=CH-CHO$ ، (جـ) $HOCH_2CH_2CH=O$ ، (د) $(CH_3)_2C=CHCOCH_3$ ، (هـ) $CH_3CH_2CH(CH_3)COCH_2CH_3$.

• (أ) ٢،٢ – ثنائى بروبانال ، الفا ، الفا – ثنائى مثيل بروبيونالدهيد ، أو ثلاثى مثيل أسيتالدهيد ، (ب) ٣ – فنيل بروبينال ، سينامالدهيد ، (جـ) ٣ – هيدروكسى بروبانال ، بيتا – هيدروكسى بروبيونالدهيد ، (د) ٤ – مثيل – ٣ – بنتين –٢– أون ، أكسيد ميستيل ، (هـ) ٤ – مثيل – ٣ – هكسانون ، إثيل بيوتيل (ثانوى) كيتون .

مسألة١٥ – ٤ يغلى كحول ع – بيوتيل عند ١١٨° م ويغلى ع – بيوتيرالدهيد عند ٧٦° م مع أن أوزانهما الجزيئية هى ٧٤ ، ٧٢ على الترتيب . اشرح السبب فى ارتفاع درجة غليان الكحول .

• الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الكحول هى المسئولة عن ارتفاع درجة الغليان .

١٥ ـ ٢ طرق التحضير

الألدهيدات :

١ – الأكسدة :

(أ) (انظر مسألة ٣ – ١٨ (أ) ، (ب) .

(ب) هاليدات الكيل ١° مع ثنائى مثيل سلفوكسيد فى وجود قاعدة

$$CH_3(CH_2)_6I + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3 \xrightarrow{HCO_3^-} CH_3(CH_2)_5CHO + CH_3SCH_3$$

(جـ) ArCH₃ to ArCHO.

$$ArCH_3 \xrightarrow[uv]{2Cl_2} ArCHCl_2 \xrightarrow{H_2O} ArCHO + 2HCl$$

$$ArCH_3 \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CrO_3} ArCH(O-CO-CH_3)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} ArCHO + 2CH_3COOH$$

ثنائى أسيتات توأم

(د) أكسدة مركبات فاينيل بوران المحضرة من الألكاينات (ص ١٥٠) .

٢ – اختزال كلوريدات الأسيل ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$)

(أ)
$$R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Cl + LiAl[(CH_3)_3CO]_3H \longrightarrow R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-H + LiCl + Al[OC(CH_3)_3]_3$$
Lithium aluminum tri-*t*-butoxyhydride

(ب)
$$RCOCl \text{ or } ArCOCl + H_2/Pd\ (BaSO_4) \longrightarrow RCH{=}O \text{ or } ArCH{=}O + HCl$$
moderated catalyst

٣ – إدخال مجموعة الألدهيد CHO (فورملة formylation)

(أ) (تفاعل جاترمان – كوخ)
$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + CO \xrightarrow[CuCl]{HCl,\ AlCl_3} p\text{-}(CH_3)_2CHC_6H_4CHO$$
إيسوبروبيل بنزين ← بارا – إيسوبروبيل بنز الدهيد

(ب) (تفاعل جاترمان)
$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\ (1,3) + HCN + HCl \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ ZnCl_2,\ ether} \text{2,4-(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO} + NH_4Cl$$
حلقة منشطة

(ج)
$$ArH + H-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-N(CH_3)_2 \xrightarrow{POCl_3} ArCHO + (CH_3)_2NH$$
حلقة منشطة

الكيتونات :

١ – أكسدة الكحولات ٢° (مسألة ١٣ – ٣٥ (أ)) .

٢ – أسيلة الحلقات الأروماتية :

$$ArH + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} ArCOR + HCl$$

٣ – أسيلة الألكينات :

$$R\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Cl + H_2C{=}CHR' \xrightarrow{BF_3} \left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{R'}{\overset{|}{C}}HCl\right] \xrightarrow{-HCl} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CHR'$$

وهذه إضافة مركونيكوف ، وهي تبتدئ بكاتيون الأسيلونيوم $RC^+{=}\ddot{O}:$

٤ – مع المركبات العضوية الفلزية :

(أ)
$$2R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Cl + R'_2Cd \longrightarrow 2R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R' + CdCl_2 \quad (R' = Ar \text{ or } 1° \text{ alkyl})$$

يحضر R'_2Cd من $2R'MgX + CdCl_2 \rightarrow R'_2Cd + 2MgXCl$:$R'MgX$

(ب)

$$C_6H_5-MgBr + C_6H_{11}-C\equiv N \longrightarrow C_6H_{11}-C(=\bar{N}(MgBr)^+)-C_6H_5 \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_{11}-C(=O)-C_6H_5$$

نتريل — ملح إمين — سيكلوهكسيل فنيل كيتون

٥ ـ تحضير الكيتونات الحلقية من الأحماض ثنائية الكربوكسيل ومشتقاتها :

(أ)

$$(CH_2)_n(COOH)_2 \xrightarrow[\text{heat}]{BaO} (CH_2)_n\,C{=}O + BaCO_3 + H_2O$$

أحماض ثنائية الكربوكسيل

(n = ٤ ، ٥)

(ب) تحضير الكيتونات الحلقية ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة بتفاعل الأسيلوين .

$$(CH_2)_7(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} (CH_2)_7\begin{matrix}CHOH\\ |\\ C{=}O\end{matrix} \xrightarrow[HOAc]{Zn\text{-}Hg} (CH_2)_8\,C{=}O$$

استر ثنائي الكربوكسيل — أسيلوين (ألفا ـ هيدروكسي كيتون)

٦ ـ أكسدة مشتقات الكيلات البوران (انظر مسألة ٦ ـ ٢٢ (و) لتفاعل هيدريد البورون)

$$2\ \text{(1-methylcyclohexene)} \xrightarrow{B_2H_6} [\text{2-methylcyclohexyl}]_2BH \xrightarrow[H_3O^+]{CrO_3} 2\ \text{(2-methylcyclohexanone)}$$

(حصيلة ٧٨ ٪)

تتحول ذرة الكربون الفاينيلية التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين إلى مجموعة C=O. ويمكن كذلك تحويل الألكينات إلى ثنائي الكيل كربونيلات بطريقة الأكسدة الكربونيلية .

$$3\ \text{(cyclopentene)} \xrightarrow{B_2H_6} [\text{cyclopentyl}]_3B \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ NaOH]{1.\ CO + H_2O} 2\ C_5H_9-C(=O)-C_5H_9 + C_5H_9OH$$

(حصيلة ٩٠ ٪)

٧ ـ هيدرة الألكاينات (ص ١٥٠) .

مسألة ١٥ ـ ٥ ما هي الظروف اللازمة لأكسدة الكحول ١° RCH_2OH إلى الدهيد (RCHO) بواسطة ثاني الكرومات الحمضية ؟

• يجب إزالة RCHO من خليط تفاعل الأكسدة بمجرد تكونه ، وذلك لمنع زيادة أكسدته إلى RCOOH ولكن يجب الإبقاء على الكحول في الخليط ويمكن إزالة الألدهيدات التي تغلي تحت ١٠٠° م ، وهي درجة غليان الماء ، (المذيب) ، وذلك بالتقطير . وعادة ما يكون الكحول المقابل أعلى غلياناً من الألدهيد .

ويمكن أكسدة الكحولات بتسخين أبخرتها مع النحاس الساخن (٢٥٠ – ٣٠٠°م)

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow[250\,°C]{Cu} \rangle C=O + H_2$$

ولا يمكن استخدام هذه الطريقة فى حالة الكحولات التى تفقد الماء بالحرارة .

مسألة ١٥ – ٦ لماذا لا يمكن تحضير الكيتونات من RCOCl وكاشف جرينيارد R'MgCl ، بالرغم من إمكانية تحضيرها من RCOCl ، R'_2Cd ؟

- يتفاعل كاشف جرينيارد مع الكيتون الناتج بسرعة أكبر من سرعة تفاعله مع RCOCl ، والناتج عبارة عن كحول ٣° .

$$RCOCl + \boxed{R'}MgCl \longrightarrow [RCOR'] \xrightarrow[2.\ H_3O^+Cl^-]{1.\ R'MgCl} R-\overset{\boxed{R'}}{\underset{\boxed{R'}}{C}}-OH + MgCl_2$$

والرابطة $\overset{\delta-}{R'}-\overset{\delta+}{Cd}$ أقوى من الرابطة $\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}$ لأن الكادميوم عنصر موجب الكهربية (القدرة على فقد الألكترونات) بنسبة أقل من المغنسيوم (مسألة ١٥ – ٥٠) . كذلك فإن مجموعة 'R فى R'_2Cd ليست نيوكليوفيلية بدرجة كافية كى تضيف إلى مجموعة الكربونيل .

$$\rangle C=O$$

أما ذرة الكادميوم فى R'_2Cd فهى الكتروفيل قوى بدرجة تكفى لبدء التفاعل :

$$RCOCl + R'_2Cd \longrightarrow [R'_2CdCl^- + R\overset{+}{C}=\ddot{O}] \longrightarrow RCOR' + R'CdCl$$

مسألة – ١٥ – ٧ اقترح ميكانيكية لأسيلة ArH بواسطة RCOCl فى وجود $AlCl_3$.

- تشبه الميكانيكية مثيلتها فى حالة الألكلة :

$$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}=\ddot{O}: + AlCl_4^- \qquad (١)$$

أيون سيلونيوم

$$R\overset{+}{C}=\ddot{O}: + ArH \longrightarrow \left[Ar\begin{matrix} H \\ C(=O)-R \end{matrix} \right]^+ \xrightarrow{-H^+} ArC(=O)-R \qquad (٢)$$

مسألة ١٥ – ٨ ما هى النواتج التى تتكون فى التفاعلات التالية ؟ (أ) $CH_3CH_2OH,\ Cr_2O_7^{2-},\ H^+$ ، (ب) $CH_3CHOHCH_3,\ Cr_2O_7^{2-},\ H^+$ (٦٠°م) ؛ (جـ) CH_3COCl ، $LiAl(O-t-C_4H_9)_3H$ ؛ (د) CH_3COCl ، C_6H_6 ، $AlCl_3$ ؛ (هـ) CH_3COCl ، $C_6H_5NO_2$ ، $AlCl_3$ ؛

(و) $O_2N-C_6H_4-COCl,\ (C_2H_5)_2Cd$

- (أ) CH_3CHO (تحدث بعض الأكسدة إلى CH_3COOH) ؛

(ب) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ ؛ (جـ) $CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$

(د) $C_6H_5COCH_3$ ؛ (هـ) لا يحدث تفاعل . ولا تحدث الأسيلة كما هو الحال فى الألكلة ، لأن مجموعة NO_2 تقلل من نشاط الحلقة .

(و) $2\ O_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + (CH_3CH_2)_2Cd \longrightarrow 2\ O_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 + CdCl_2$

مسألة ١٥ — ٩ وضح المواد اللازمة لتحضير المركبات التالية بواسطة التفاعلات الموضحة :

(أ) (جرينيارد) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2C_6H_5$ (ب) (أسيلة الكين) $C_6H_5CH_2CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2C_6H_5$

(جـ) ٢ : ٤—$C_6H_5COC_6H_3Cl_2$ (أسيلة فريدل — كرافتس)

• (أ) $R'C\equiv N+RMgX$. وتنتج ذرة كربون مجموعة الكربونيل فى $RCOR'$ وكذلك إحدى مجموعات الألكيل (R') من $R'-C\equiv N$ ؛ بينما تنتج المجموعة الأخرى R من $RMgX$. والاحتمالان الممكنان هما :

$$CH_3CH_2C\equiv N + ClMgCH_2CH_2C_6H_5 \quad or \quad CH_3CH_2MgBr + N\equiv CCH_2CH_2C_6H_5$$

(ب) مجموعة R المرتبطة بمجموعة $C=C$ هى جزء من الألكين ، وتأتى المجموعة $O=\overset{|}{C}R'$ من جزئ $R'COCl$.

$$C_6H_5CH_2CH=CH_2 + ClCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{BF_3} \text{الناتج}$$

(جـ)

$$2,4\text{-}Cl_2C_6H_3COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \text{الناتج}$$

لا يتفاعل كل من C_6H_5COCl ، ١,٣ — $C_6H_4Cl_2$ مع $AlCl_3$ نظراً لأن ذرتى الكلور المتصلتين بمجموعة الأريل تقللان من نشاط الحلقة .

مسألة ١٥ — ١٠ استخدم هيدروكربون لتحضير (أ) سيكلو هكسانون ، (ب) ثنائى سيكلو هكسيل كيتون ، (جـ) بنتانال ، (د) ن — بيوتيل سيكلو بنتيل كيتون .

• (أ) ٢ سيكلو هكسين $+B_2H_6 \longrightarrow$ (سيكلو هكسيل)$_2$ $BH \xrightarrow[H^+]{CrO_3}$ سيكلو هكسانون .

(ب) (سيكلو هكسيل)$_2$ $BH \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ CO,\ H_2O}$ ثنائى سيكلوهكسيل كيتون

(جـ) ١ — بنتاين $+ B_2H_6 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2CH=CH)_3B \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2}$ بنتانال

(د) $2\,C_5H_8 + B_2H_6 \longrightarrow [C_5H_9]_2BH \xrightarrow{CH_3CH_2CH=CH_2}$

$$[C_5H_9]_2B-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ CO,\ H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_5H_9$$

وعند استخدام الكيلات البورون المختلطة ، فإن الكيتون المتكون كناتج رئيسى يحتوى على R °١ . وبالمثل مجموعات R°٢ لها الأفضلية على °٣ .

مسألة ١٥ – ١١ حضر المركبات التالية من البنزين أو الطولوين أو الكحولات المحتوية على أربع ذرات من الكربون أو أقل : (أ) ٢ – مثيل بروبانال (أيسوبيوتيرالدهيد) ، (ب) باورا – كلورو بنزالدهيد ، (جـ) باورا – نتروبنزوفينون (p-$NO_2C_6H_4COC_6H_5$) (د) بنزيل مثيل كيتون ، (هـ) باورا – مثيل بنزالدهيد .

• (أ) $$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[250\,°C]{Cu} (CH_3)_2CHCHO$$

(لا يتأكسد RCHO أكثر من ذلك)

(ب) $$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} p\text{-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CrO_3,\ acetic\ anhydride} p\text{-}ClC_6H_4CHO$$

(جـ) $$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$$

$$p\text{-}O_2NC_6H_4COOH \xrightarrow{SOCl_2} p\text{-}O_2NC_6H_4COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4COC_6H_5$$

ولا يمكن أسيلة $C_6H_5NO_2$ بواسطة C_6H_5COCl ، لأن مجموعة NO_2 تقلل من نشاط الحلقة .

(د) $$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{H_2C-CH_2\ (O)} C_6H_5CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4}$$

$$C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow{(CH_3)_2Cd} C_6H_5CH_2COCH_3$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} H_2C\overset{O}{—}CH_2$$

$$CH_3OH \xrightarrow{HBr} CH_3Br \xrightarrow{Mg} CH_3MgBr \xrightarrow{CdCl_2} (CH_3)_2Cd$$

(هـ) $$C_6H_5CH_3 + CO,HCl \xrightarrow[CuCl]{AlCl_3} p\text{-}CH_3C_6H_4CHO$$

١٥ ــ ٣ تفاعلات الالدهيدات والكيتونات

الأكسدة

١ – $$R—CH{=}O \xrightarrow{KMnO_4\ or\ K_2Cr_2O_7,\ H^+} R—COOH$$

٢ – كاشف تولن :

تعتبر $Ag(NH_3)_2{}^+$ مادة مؤكسدة نوعية للألدهيدات RCHO

$$R—\underset{\|}{\overset{}{C}}—H + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow R—COO^- + 2H_2O + 4NH_3 + 2Ag(c)\ (mirror)$$
$$\quad O$$

٣ — المواد المؤكسدة القوية :

تقاوم الكيتونات الأكسدة المعتدلة ، ولكن روابط C—C التى تقع على كلا جانبى مجموعة الكربونيل تنكسر فى وجود المواد المؤكسدة القوية فى درجات الحرارة العالية

$$RCH_2\overset{(a)}{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{(b)}{—}CH_2R' \xrightarrow{oxid.} \underbrace{RCOOH + R'CH_2COOH}_{\text{from cleavage of bond }(a)} + \underbrace{RCH_2COOH + R'COOH}_{\text{from cleavage of bond }(b)}$$

٤ — تفاعل الهالوفورم :

تتأكسد الكيتونات التى تحتوى على مجموعة مثيل مثل

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R$$

بواسطة $NaOI(NaOH+I_2)$ بسهولة إلى اليود وفورم CH_3I ، $RCOO^-Na^+$ (انظر مسألة ١٣ — ٢٤) .

الاختزال :

١ — إلى الكحولات بواسطة هيدريدات الفلزات أو الهيدروجين (حافز) . (انظر مسألة ١٣ — ١١)

٢ — انظر مسألة ١٥ — ٩٢ أيضاً .

$$>C=O \longrightarrow >CH_2$$

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R' \xrightarrow[\text{or } H_2NNH_2 + KOH \text{ (Wolff-Kishner)}]{Zn\text{-}Hg + HCl \text{ (Clemmensen)}} RCH_2R'$$

٣ — التجزئة غير المتناسبة . تفاعل كانيزارو :

تدخل الألدهيدات التى توجد بها ذرة هيدروجين على ذرة الكربون — الفا ، فى تفاعل أكسدة واختزال ذاتى (تجزئة غير متناسبة disproportionation) فى وجود قلوى مركز ساخن .

$$2HCHO \xrightarrow[heat]{50\%\ NaOH} CH_3OH + HCOO^-Na^+$$

$$2C_6H_5CHO \xrightarrow[heat]{50\%\ NaOH} C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COO^-Na^+$$ (كانيزارو مشترك)

$$\underset{\text{دائم الاستخدام}}{C_6H_5CHO + HCHO} \xrightarrow[heat]{50\%\ NaOH} \underset{\text{دائم التكون}}{C_6H_5CH_2OH + HCOO^-Na^+}$$

مسألة ١٥ — ١٢ استخرج ميكانيكية لتفاعل كانيزارو من التفاعلات الآتية :

$$2ArCDO \xrightarrow[H_2O]{OH^-} ArCOO^- + ArCD_2OH \qquad 2ArCHO \xrightarrow[D_2O]{OD^-} ArCOO^- + ArCH_2OH$$

• لايحتوى الناتج على ذرات ديوتيريوم من OD^- ، D_2O (المذيب) . ويجب أن يقوم الجزىء المتأكسد ArCDO بنقل ذرات الديوتيريوم الموجودة به إلى الجزىء المختزل . ولابد وأن يكون هناك دور للأيون OD^- كذلك .

$$Ar—\underset{\underset{D}{|}}{C}{=}O + :OH^- \longrightarrow Ar—\overset{\overset{O—H}{|}}{\underset{\underset{(D)}{|}}{C}}—O^- + Ar—\overset{\overset{D}{|}}{C}{=}O \longrightarrow$$

$$Ar—\overset{\overset{O—(H)}{|}}{C}{=}O + Ar—\overset{\overset{D}{|}}{\underset{\underset{D}{|}}{C}}—O^- \longrightarrow Ar—\overset{\overset{O^-}{|}}{C}{=}O + Ar—\overset{\overset{D}{|}}{\underset{\underset{D}{|}}{C}}—OH$$

مسألة ١٥ – ١٣ اذكر نواتج التفاعل لكل من (أ) بنزالدهيد + كاشف تولن ؛ (ب) سيكلوهكسانون + HNO_3 + حرارة ؛ (جـ) أسيتالدهيد +$KMnO_4$ مخففة ؛ (د) فنيل أسيتالدهيد +$LiAlH_4$ ؛ (هـ) مثيل فاينيل كيتون + H_2/Ni ؛ (و) مثيل فاينيل كيتون + $NaBH_4$ ؛ (ز) سيكلوهكسانون C_6H_5MgBr ثم H_3O^+ ؛ (ح) مثيل أثيل كيتون + مؤكسد قوي (ط) مثيل أثيل كيتون + $Ag(NH_3)_2^+$.

• (أ) $C_6H_5COO^-NH_4^+, Ag$ (ب) $HOOC(CH_2)_4COOH$ (جـ) CH_3COOH
(د) $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (هـ) $CH_3—CH(OH)CH_2CH_3$ (C=O ، C=C يتم اختزالها)
(و) $CH_3—CH(OH)CH=CH_2$ (يتم اختزال C=O فقط).

(ز)

$$\text{cyclohexanone} + C_6H_5MgBr \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. } Et_2O} \text{1-phenylcyclohexanol}$$

(ح)

$$CH_3\overset{(a)}{|}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{(b)}{|}CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{hot acid } KMnO_4} \underbrace{CO_2 + CH_3CH_2COOH}_{\text{كسر عند } (a)} + \underbrace{CH_3COOH}_{\text{كسر عند } (b)}$$

(ط) لايحدث تفاعل.

مسألة ١٥ – ١٤ كيف يمكن تحويل السينامالدهيد $C_6H_5CH=CHCHO$ إلى ١ – فنيل – ٢،١ – ثنائي برومو – ٣ – كلورو بروبان $C_6H_5CHBrCHBrCH_2Cl$

• يجب إضافة البروم إلى الرابطة الثنائية وتحويل —CHO إلى —CH_2Cl. وبما أن البروم يؤكسد مجموعة CHO إلى COOH فإنه يلزم تحويل CHO إلى CH_2Cl قبل إضافة البروم.

$$C_6H_5—CH=CH—CH=O \xrightarrow[\text{2. } H_2O]{\text{1. } NaBH_4} C_6H_5—CH=CH—CH_2OH \xrightarrow{PCl_3}$$

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl \xrightarrow{Br_2} C_6H_5—\underset{Br}{CH}—\underset{Br}{CH}—CH_2Cl$$

تفاعلات إضافة النيوكليوفيلات إلى : $>C=O$

ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل الكتروفيلية

$$>C=\ddot{O}: \longleftrightarrow >\overset{+}{C}—\ddot{O}:^-$$

(مسألة ٢ – ٢٣ (ب)) وهي تكون مبدئياً ، رابطة مع النيوكليوفيل

$$\underset{sp^2}{>C}=\ddot{O}: + :Nu^- \longrightarrow \left[\overset{\delta-}{Nu}\cdots\overset{|}{C}\cdots\overset{\delta-}{O}\right]^{\ddagger} \longrightarrow \underset{sp^3}{>\underset{Nu}{C}}—\ddot{O}:^- \xrightarrow{H^+} —\underset{Nu}{\overset{|}{C}}—OH$$

الكتروفيل   نيوكليوفيل   حالة انتقالية

ومثال ذلك Nu^- : يمكن أن تكون R'^- : من $R'MgX$ أو $:H^-$ من $LiAlH_4$. وعند استخدام $:\overset{|}{N}uH_2$, فإن مركب الإضافة

$$\left[HO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}NuH\right]$$

يفقد الماء متحولا إلى

$$-\overset{|}{C}{=}Nu$$

ويزيد الحمض من معدل الإضافة النيوكليوفيلية أولا بإضافة بروتون إلى ذرة الأكسجين فى مجموعة C=O مما يجعل ذرة الكربون أكثر الكتروفيلية .

$$>C{=}O \xrightarrow{H^+} \left(>\overset{+}{C}{-}\ddot{O}H \updownarrow >C{=}\overset{+}{\ddot{O}}H\right) \xrightarrow{:Nu^-} \left[>\overset{\delta+}{C}(\cdots\overset{\delta-}{Nu}){-}OH\right]^{\ddagger} \longrightarrow >C(Nu){-}OH$$

ويقل نشاط مجموعة الكربونيل بزيادة حجم مجموعات R وكذلك بزيادة قدرة R على منح الألكترونات . وتساعد مجموعات R الجاذبة للألكترونات على زيادة نشاط مجموعة الكربونيل C=O .

مسألة ١٥ – ١٥ ترتيب النشاط تجاه تفاعلات الإضافة النيوكليوفيليه هى

$$CH_2{=}O > RCH{=}O > R_2C{=}O > R\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{Y}$$

فسر هذا الترتيب على ضوء كل من العوامل الفراغية والألكترونية .

• يصحب التغير من ذرة كربون sp^2 ثلاثية الزوايا إلى ذرة كربون sp^3 رباعية الأوجه فى الحالة الانتقالية ، حدوث ازدحام بين المجموعات الأربع المتصلة بهذه الذرة . ويزداد الازدحام ويقل معه ثبات الحالة الانتقالية فى الاتجاه التالى

$$CH_2{=}O > RCH{=}O > R_2C{=}O$$

كذلك تؤدى إزاحة الألكترونات بواسطة مجموعات R إلى زيادة كثافة الشحنة السالبة المتكونة على ذرة الأكسجين مما يقلل من ثبات الحالة الانتقالية ويقلل بذلك من النشاط .

ويؤدى ارتباط π الممتد فى $R\underset{\underset{O}{\|}}{C}\ddot{Y}$, بين كل من $\ddot{Y}$ ، C=O

$$R{-}\underset{\underset{\ddot{O}:}{\|}}{C}{-}\ddot{Y} \longleftrightarrow R{-}\underset{\underset{:\ddot{O}^-}{|}}{C}{=}\overset{+}{Y} \quad \left(R{-}\underset{\underset{O^{\delta-}}{\|}}{C}{=}\overset{\delta+}{Y}\right)$$

إلى تقليل انثالبى الحالة الأساسية ورفع $\Delta H^{\ddagger}$ مع خفض نشاط C=O نحو الهجوم النيوكليوفيلى ولهذا فإن المشتقات الحمضية للمركب RCOY وفيه

$$Y = -\ddot{X}:,\ -\ddot{N}H_2,\ -\ddot{O}R,\ -\ddot{O}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$

تكون أقل نشاطاً من RCHO أو R_2CO.

مسألة ١٥ – ١٦ فسر ترتيب النشاط $ArCH_2COR > R_2C{=}O > ArCOR > Ar_2CO$ تجاه الإضافة النيوكليوفيلية .

• عندما ترتبط مجموعات Ar مثل : $:Y—$ (فى مسألة ١٥ – ١٥) بمجموعة $C{=}O$ فإنها تزيح الألكترونات بعيداً عنها وتشارك فى ارتباط π الممتد (الرنين) وتقلل بذلك من نشاط $C{=}O$. ويؤدى وجود مجموعتى Ar إلى تقليل النشاط بصورة أكبر مما تفعله مجموعة واحدة . وفى المركب $ArCH_2COR$ يسود فقط التأثير الإزاحى الساحب للألكترونات لمجموعة Ar ، وبذلك فإن $ArCH_2$ تزيد من نشاط مجموعة الكربونيل .

مسألة ١٥ – ١٧ يزداد معدل إضافة HCN إلى $R_2C{=}O$ لتكوين السيانوهيدرين بإضافة آثار من سيانيد الصوديوم . فسر ذلك .

• الخطوة المحددة للتفاعل هى إضافة CN^-

$$R_2C{=}\ddot{O}: + CN^- \xrightarrow{slow} R_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}—\ddot{O}:^- \xrightarrow{HCN} R_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}—OH + CN^-$$ (حافز مجدد)

مسألة ١٥ – ١٨ يتفاعل $NaHSO_3$ مع RCHO فى الكحول ليعطى ناتج إضافة صلب . (أ) اكتب معادلة هذا التفاعل . (ب) فسر لماذا لايتفاعل سوى RCHO ، ومثيل كيتونات ($RCOCH_3$) ، والكيتونات الحلقية فقط . (ج) إذا كان من الممكن استرجاع المركب الكربونيل بمعاملة ناتج الإضافة بحمض أو بقاعدة ، اشرح كيف يمكن استخدام هذا التفاعل مع $NaHSO_3$ لفصل RCHO عن المركبات غير الكربونيلية مثل RCH_2OH .

•(أ) يستطيع HSO_3^- أن يضيف بروتونا إلى RCHO

$$R\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + Na^+HSO_3^- \longrightarrow R—\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{C}}—OH + Na^+ + :SO_3^{2-} \longrightarrow R—\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{SO_3^-Na^+}{|}}{C}}—OH$$

ناتج إضافة بيكبريتيت الصوديوم
(صلب)

وتتكون رابطة C—S لأن ذرة الكبريت موقع نيوكليوفيلى أفضل من الأكسجين .

(ب) SO_3^{2-} أيون كبير الحجم ويتفاعل فقط إذا كانت $C{=}O$ غير معاقة فراغياً كما فى حالة RCHO ، $RCOCH_3$ ، والكيتونات الحلقية .

(ج) يرشح الناتج الصلب من المحلول الكحولى المحتوى على RCH_2OH غير المتفاعل ، ثم يتم تحليله بعد ذلك بحمض أو بقاعدة :

$$R\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}—SO_3^-Na^+ \begin{cases} \xrightarrow{H^+} SO_2 \\ \text{or} \\ \xrightarrow{OH^-} SO_3^{2-} \end{cases} + R\underset{\underset{O}{\|}}{C}H$$ (يستخلص بالأثير)

مسألة ١٥ – ١٩ اكتب صيغة المشتق الصلب الذى يتكون عند تفاعل الدهيد أو كيتون مع كل من مشتقات الأمونيا التالية :

(أ) $HO—\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{N}}—H$ هيدروكسيلامين

(ب) $H—\underset{\underset{}{}}{\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{N}}}—NHC_6H_5$ فنيل هيدرازين

(ج) $H—\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{N}}—NHCONH_2$ سيمى كاربازيد

• بما أن هذه النيوكليوفيلات من نوع $\ddot{Nu}H_2$: ، فإن تفاعل لإضافة يتبعه إزالة الماء .

$$>C=O + :NH_2-G \longrightarrow \left[-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{N}-G \right] \xrightarrow{-H_2O} -\overset{|}{C}=NG$$

(أ) $G = -OH;\ >C=N-OH$ (أوكزيم)

(ب) $G = -NHC_6H_5;\ >C=NNHC_6H_5$ (فنيل هيدرازون)

(جـ) $G = -NHCONH_2;\ >C=NNHCONH_2$ (سيمى كاربازون)

وتستخدم نقط انصهار هذه المشتقات الصلبة فى التعرف على المركبات الكربونيلية .

مسألة ١٥ — ٢٠ اشرح لماذا يحتاج تكوين الأوكزيمات ومشتقات الأمونيا الأخرى إلى وسط حمضى نسبياً ($pH \approx$ ٣,٥) للحصول على أعلى معدل للتفاعل ، فى حين أن الظروف القاعدية أو الأكثر حمضية من ذلك تقلل من هذا المعدل .

• تصبح مجموعة الكربونيل أكثر الكتروفيلية وأعلى نشاطاً عندما تتحول بواسطة حمض إلى حمضها القرين ،

$$>\overset{+}{C}-OH$$

وفى المحاليل الحمضية الأكثر قوة ($pH <$ ٣,٥) يستقبل زوج الألكترونات غير المرتبطة فى ذرة النتروجين (الموقع النيوكليوفيل) بروتونا ليعطى الألكتروفيل H_3NG^+ ، وهو صنف لايستطيع التفاعل . ولاتحدث إضافة البروتون إلى $C=O$ فى الوسط القاعدى .

مسألة ١٥ — ٢١ يترسب سيكلوهكسانون سيمى كاربازون عند تفاعل مول واحد من سيمى كاربازيد مع خليط من مول واحد من كل من السيكلوهكسانون وبنزالدهيد ، ولكن بعد عدة ساعات ، يتكون راسب من بنزالدهيد سيمى كاربازون . فسر ذلك .

• لايقل نشاط مجموعة $C=O$ فى السيكلوهكسانون بواسطة مجموعة C_6H_5 الطاردة للألكترونات ، كما أنها لاتعانى من الإعاقة الفراغية ، وبهذا يكون سيكلوهكسانون سيمى كاربازون هو الناتج المحكوم كيناتيكياً . ويؤدى الازدواج إلى جعل $PhCH=NNHCONH_2$ أكثر ثبوتاً ، ولهذا فإن تكونه يكون محكوماً بالديناميكا الحرارية . وفى مثل هذه التفاعلات الانعكاسية تزاح حالة الاتزان نحو الناتج الأكثر ثباتاً (شكل ١٥ — ١) .

$$H_2NNHCONH_2$$
$$+$$

سيكلوهكسانون (=O) ، $PhCH=O$

fast (smaller $\Delta H^{\ddagger}$) ⇌ سيكلوهكسانون =$NNHCONH_2$

slow (larger $\Delta H^{\ddagger}$) → $PhCH=NNHCONH_2$

أقل ثباتاً	أكثر ثباتاً
الناتج الكيناتيكى	الناتج الديناميكى الحرارى

شكل ١٥ — ١

مسألة ١٥ ــ ٢٢ اذكر تركيب ناتج أو نواتج التفاعلات التالية :

(أ) ١ ــ بيوتانال + $C_6H_5NHNH_2$ (ب) ٢ ــ بيوتانون + $[H_3\overset{+}{N}OH]Cl^-, NaC_2H_3O_2$

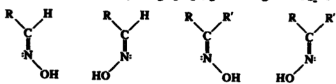
• (أ) $CH_3(CH_2)_2CH{=}NNHC_6H_5$ (ب) $CH_3CH_2\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$: $C_2H_3O_2^-$ يحرر أيون الأسيتات H_2NOH من ملحه .

مسألة ١٥ ــ ٢٣ تعطى الكيتونات المتناسقة أوكزيما واحدا ، ولكن الألدهيدات والكيتونات غير المتناسقة قد تكون أيسومرين . فسر ذلك .

• رابطة π في

$$>C{=}N-$$

تمنع الدوران الحر ، ولهذا تحدث الأيسومرية الهندسية إذا كانت المجموعات المتصلة بذرة كربون الكربونيل مختلفة . وتستخدم كذلك المصطلحات القديمة « سين » ، « آنتى » مكان سس وترانس على الترتيب .



trans (anti) *cis (syn)*

مسألة ١٥ ــ ٢٤ لماذا كانت الأوكزيمات أكثر حمضية من الهيدروكسلامين ؟

• يؤدى فقد بروتون H^+ من H_2NOH إلى تكوين القاعدة القرينة H_2NO^- مع بقاء الشحنة مكانها على ذرة الأكسجين .

أما فى القاعدة القرينة الناتجة من الأوكزيم ، فيمكن أن يؤدى ارتباط π الممتد إلى لامركزية الشحنة .

$$>C{=}N{-}\ddot{O}{:}^- \longleftrightarrow >\bar{C}{-}N{=}O{:} \quad or \quad >\overset{\delta-}{C}{=}N{=}\overset{\delta-}{O}{:}$$

وعلى ذلك فإن الأيون أو القاعدة القرينة

$$>C{=}NO^-$$

تصبح قاعدة أضعف ويكون حمضها القرين وهو الأوكزيم ، أكثر حمضية .

تكوين الأسيتال :

$$R'{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + 2ROH \underset{H_3O^+}{\overset{dry\ HCl}{\rightleftharpoons}} R'{-}\underset{OR}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}{-}OR + H_2O$$

أسيتال (ثنائى أثير توأم)

يعاد تكوين $R'CHO$ مرة أخرى فى وجود H_3O^+ ، وذلك لأن مركبات الأسيتال تدخل فى تفاعلات الكسر المعجلة بالحمض بسهولة أكثر من الأثيرات . وبما أن مركبات الأسيتال تكون ثابتة فى الوسط المتعادل أو القاعدى ، فهى تستخدم لحماية مجموعات الألدهيد $-CH{=}O$ وتكون الكيتونات غير المعاقة مركبات كيتال $R_2C(OR')_2$.

التحول إلى ثنائى هاليدات :

$$\text{cyclopentanone} + PCl_5 \longrightarrow \text{1,1-dichlorocyclopentane} + POCl_3$$

$$\text{cyclohexanone} + SF_4 \longrightarrow \text{1,1-difluorocyclohexane} + SOF_2$$

مسألة ١٥ — ٢٥ اذكر ميكانيكية لما يلى :

(أ)

$$R\text{—}CH\text{=}O + R'OH \xrightleftharpoons{\text{dry HCl}} \left[R\text{—}CH(OR')\text{—}O\text{—}H \right] \xrightleftharpoons{R'OH} R\text{—}CH(OR')\text{—}O\text{—}R' + H_2O$$

هيمى أسيتال   أسيتال

(ب) تكوين الهيمى أسيتال فى وجود بادىء قاعدى OR' فى ROH

(أ)*

$$R\text{—}CH\text{=}O \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} R\text{—}\overset{+}{C}H\text{—}OH \overset{R'\ddot{O}H}{\rightleftharpoons} R\text{—}CH(OH)\text{—}\overset{+}{O}HR' \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \left[R\text{—}CH(OR')\text{—}OH \right] \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} R\text{—}CH(OR')\text{—}\overset{+}{O}H_2$$

هيمى أسيتال

ابتداء من الخطوة التى يستقبل فيها الهيمى أسيتال البروتون ، فإن الميكانيكية تشبه ميكانيكية تكوين الأثيرات من الكحولات (مسألة ١٤ — ٣ (ب)) .

$$R\text{—}CH(OR')\text{—}\overset{+}{O}H_2 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} R\text{—}\overset{+}{C}H\text{—}\ddot{O}R' \longleftrightarrow RCH\text{=}\overset{+}{O}R' \overset{R'OH}{\rightleftharpoons} R\text{—}CH(OR')\text{—}\overset{+}{O}HR' \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} R\text{—}CH(OR')\text{—}OR'$$

هيمى أسيتال بروتونى   أسيتال بروتونى   أسيتال

(ب)

$$>C\text{=}\ddot{O}: + {}^-OR' \longrightarrow >C(OR')\text{—}\ddot{\underset{..}{O}}:^- \xrightarrow{H\text{—}OR'} >C(OR')\text{—}OH + {}^-:\ddot{O}R'$$

مسألة ١٥ — ٢٦ تكون معظم الألدهيدات فى الوسط الحمضى هيدرات لايمكن فصلها (دايول توأم) . وهناك استثناءان لهذه القاعدة هما هيدرات الكلورال الثابتة $Cl_3CCH(OH)_2$ ، و ننهيدرين ،

$$\text{ninhydrin (2,2-dihydroxyindane-1,3-dione)}$$

(أ) إذا أعطيت طاقات الروابط ٧٤٩ ، ٤٦٤ ، ٣٦٠ $kJmol^{-1}$ لكل من $C\text{=}O$ ، $O\text{—}H$ ، $C\text{—}O$ على الترتيب ، بين السبب فى أن الاتزان يقع فى حالته النموذجية جهة المركب الكربونيل . (ب) فسر الحالات الاستثنائية .

• بحساب ΔH للتفاعل

$$>C{=}O + H{-}O{-}H \rightleftharpoons >C(OH)_2$$

نحصل على

$$\Delta H = ((-٤٦٤)\ ٢ + (-٣٦٠)\ ٢) + ((٤٦٤)\ ٢ + ٧٤٩)$$

(O—H) (C—O)   (O—H) (C=O)

تكوين   انكسار

طارد الحرارة   ماص الحرارة

أو $\Delta H = +٢٩\ kJmol^{-1}$. تكوين الهيدرات ماص الحرارة وغير مفضل ، ويفضل الجانب الكربونيل كذلك عن طريق الأنتروبي ، لأن جزيئين من

$$>C{=}O \text{ و } H_2O$$

أكثر عشوائية من جزىء واحد دايول — توأم (أنظر مسألة ٣ — ٣٧ (أ)) .

(ب) المجموعات الجاذبة للألكترونيات القوية التي تقع على ذرة كربون الفا ، تقلل من ثبات مجموعة الكربونيل المجـاورة وذلك بسبب الشحنات الموجبة المتجاورة . ويؤدى تكوين الهيدرات إلى التغلب على قوى التنافر .

$$Cl_3\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{O} + H_2O \rightleftharpoons Cl_3C{-}CH(OH){-}OH$$

تنافر بين شحنات موجبة متجاورة   هيدرات الكلورال تنافر أقل

وتؤدى هيدرة مجموعة الكربونيل الوسطى فى النينهيدرين إلى إزالة الأزواج المتنافرة

$$\text{(إندان-ثلاثي الكيتون)}\ \overset{\delta+}{C}{=}O^{\delta-} + H_2O \rightleftharpoons \text{(النينهيدرين)}\ C(OH)_2$$

مسألة ١٥ — ٢٧ كيف تحضر ٢,٣ — ثنائى هيدروكسى بروبانال ($HOCH_2CHOHCH{=}O$) من ٢ — بروبينال ($H_2C{=}CH{-}CH{=}O$) .

• تحول برمنجنات البوتاسيوم الرابطة الثنائية C=C إلى جليكول —C(OH)—C(OH)— ، وهى تؤكسد كذلك مجموعة الألدهيد CH=O إلى COOH . ويتم حماية CH=O على هيئة أسيتال ثم يعاد توليدها .

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}O \xrightarrow[HCl]{EtOH} H_2C{=}CH{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KMnO_4} H_2C(OH){-}CH(OH){-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{H_3O^+} H_2C(OH){-}CH(OH){-}CH{=}O$$

مسألة ١٥ – ٢٨ اكتب صيغاً لمركبات الكيتال الحلقية أو مركبات الأسيتال المحضره من (أ) بيوتانال + ١,٣ – بروبان دايول ، (ب) سيكلوهكسانون + جليكول الأثيلين .

• (أ) $CH_3CH_2CH_2CH$ (حلقة: $O-CH_2-CH_2-CH_2-O$) (ب) سيكلوهكسان حلقي مرتبط بـ $O-CH_2-CH_2-O$

مسألة ١٥ – ٢٩ رباطات $C-S-C$ في مركبات الثيوكيتال الحلقية (أو الثيواسيتال) المحضرة من $HSCH_2CH_2SH$ يمكن اختزالها (تحلل هيدروجيني) في وجود النيكل إلى

$$-CH_2 + H_2S$$

استخدم هذه التفاعلات لتحويل $>C{=}O$ إلى $>CH_2$

$$>C{=}O + HSCH_2CH_2SH \xrightarrow{ZnCl_2} >C(S-CH_2)(S-CH_2) \xrightarrow{H_2/Ni} >CH_2 + H_2S + CH_3CH_3$$

ثيوكيتال

مسألة ١٥ – ٣٠ وضح خطوات تخليق سيكلوأوكتاين من

$$(CH_2)_6(COOC_2H_5)_2$$

يتحول ثنائي الأستر – ١,٨ – إلى حلقة الأسيلوين المتكونة من ثماني ذرات ، التي تتغير بعد ذلك إلى الألكاين

$$C_2H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{Na} \text{(أسيلوين)} \xrightarrow[H_3O^+]{Zn\text{-}Hg} \text{(سيكلوأوكتانون)} \xrightarrow{PCl_5}$$

أسيلوين   سيكلوأوكتانون

$$\text{(1,1-ثنائي كلورو سيكلوأوكتان)} \xrightarrow[KOH]{alc.} \text{(سيكلوأوكتاين)} + \text{(1,2-سيكلوأوكتادايين)}$$

١,١ – ثنائي كلورو– سيكلوأوكتان   سيكلوأوكتاين (رئيسي)   ١,٢ سيكلوأوكتادايين ألين (ثانوي)

الهجوم بواسطة الأيليدات ، تفاعل فيتيج : ATTACK BY YLIDES; WITTIG REACTION

يمكن لذرة كربون الكربانيون أن تكون رابطة *p-dπ* (مسألة ٣ – ٢٦) مع ذرة فوسفور أو كبريت مجاورة . وتصبح لامركزية

الشحنة ذات أهمية خاصة إذا وجدت شحنة موجبة على ذرة الفوسفور أو الكبريت التى تقدم أوربتال d الخالى . وتسمى الكربانيونات التى تتصف بهذه الخواص أيليدات ومثال ذلك .

$$-\overset{|}{\underset{|}{P^+}}-\underset{|}{\bar{C}}- \longleftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{P}}=\underset{|}{C}- \qquad -\underset{|}{\ddot{S}^+}-\underset{|}{\bar{C}}- \longleftrightarrow -\underset{|}{\ddot{S}}=\underset{|}{C}-$$

ويستخدم تفاعل فيتيج أيليدات الفوسفور لاستبدال ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل وتحويلها إلى

$$=C\langle^{R}_{R'}$$

حيث يحل جزء الكربانيون فى الأيليد محل ذرة الأكسجين

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\boxed{\bar{C}R_2} + O=C\langle \longrightarrow \boxed{R_2C}=C\langle + (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\bar{O}$$

ويحضر الأيليد من RX على خطوتين

$$Ph_3P: + RCH_2-X \xrightarrow{S_N2} [Ph_3\overset{+}{P}CH_2R]X^- \xrightarrow{C_4H_9^-Li^+} Ph_3\overset{+}{P}\bar{C}HR + C_4H_{10} + \overset{+}{Li}\bar{X}$$

فوسفين

وتتفاعل أيليدات الكبريت مع الألدهيدات والكيتونات لتكون أيبوكسيدات (أوكزيرانات) :

$$(CH_3)_2\overset{+}{S}-\boxed{\bar{C}R_2} + C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}\underset{O}{-}\boxed{CR_2} + CH_3SCH_3$$

سلفونيوم

وتتكون أيليدات الكبريت من ملح السلفونيوم ،

$$-\underset{|}{\overset{+}{S}}-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-$$

مع قاعدة قوية مثل ثنائى مثيل أوكسوسلفونيوم مثيليد الصوديوم

$$\left[CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}-\bar{C}H_2\right]Na^+$$

مسألة ١٥ — ٣١ ماهى الألكينات التى تتكون عند تفاعل الأزواج التالية ن الأيليدات والمركبات الكربونيلية ؟

(أ) ٢ — بيوتانون و $CH_3CH_2CH_2CH=P(C_6H_5)_3$ ، (ب) أسيتوفينون و $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ،

(جـ) بنزالدهيد و $C_6H_5-CH=P(C_6H_5)_3$ ، (د) سيكلوهكسانون و $(C_6H_5)_3P=C(CH_3)_2$ ، (اصرف النظر عن الكيمياء الفراغية) .

• الأجزاء الموضوعة داخل مستطيل تأتي من الأيليد

(أ) $CH_3CH_2C(CH_3)=\boxed{CHCH_2CH_2CH_3}$ (ب) $C_6H_5-C(CH_3)=\boxed{CH_2}$.

(جـ) $C_6H_5-CH=\boxed{CH-C_6H_5}$ (د) $\bigcirc=\boxed{C(CH_3)_2}$ (سداسي حلقي)

مسألة ١٥ – ٣٢ بين تركيب كل من الأيليد والمركب الكربونيل اللازم لتحضير كل من :

(أ) $C_6H_5CH=CHCH_3$ (ب) (خماسي حلقي)$=CH_2$ (جـ) $CH_3CH_2C(=CHC_6H_5)-CH(CH_3)_2$

(د) $(CH_3)_2C\overset{O}{—}C(CH_3)_2$ (هـ) (رباعي حلقي سبيرو إيبوكسيد مع CH_2)

•(أ)

$$Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_3 + C_6H_5\overset{H}{C}=O \quad or \quad Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HC_6H_5 + CH_3\overset{H}{C}=O$$

تتأثر أشكال السس والترانس للألكين بطبيعة المستبدلات والمذيب والأملاح الذائبة . وتساعد المذيبات القطبية البروتية واللابروتية على تكوين أيسومر السس .

(ب) (خماسي حلقي)$=O + Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H_2$ or (خماسي حلقي)$\overset{-}{}—\overset{+}{P}Ph_3 + O=CH_2$

(جـ) $CH_3CH_2\underset{O}{\overset{\|}{C}}CH(CH_3)_2 + Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HC_6H_5$ or $CH_3CH_2\underset{^+PPh_3}{\overset{-}{C}}CH(CH_3)_2 + C_6H_5CHO$

(د) $(CH_3)_2C=O + Ph_2\overset{+}{S}—\overset{-}{C}(CH_3)_2$

(هـ) (سيكلوبيوتانون) $+ (CH_3)_2\overset{+}{S}—\overset{-}{C}H_2$

حمضية ذرات الهيدروجين – ألفا ، التوتومرية .

$CH_3CH_2-\overset{*}{C}(H^*)(CH_3)CHO$ (optically active)

- $\xrightarrow[\text{H-D exchange}]{OD^-, D_2O}$ $CH_3CH_2C(D)(CH_3)CHO$ racemic
- $\xrightarrow[\text{racemization}]{OH^-}$ $CH_3CH_2C(H)(CH_3)CHO$ racemic
- $\xrightarrow[\text{bromination}]{OH^-, Br_2}$ $CH_3CH_2C(Br)(CH_3)CHO$ racemic

rate = k[RCHO][Base]

شكل ١٥ – ٢

يوضح شكل ١٥ – ٢ بعض تفاعلات هيدروجين – ألفا المعجلة بالقاعدة . و بما أن التفاعلات الثلاثة لها نفس تعبير المعدل ، فإن لكل منها نفس الخطوة المحددة للمعدل : نزع ذرة هيدروجين – ألفا لتكوين كربانيون ثابت .

$$CH_3CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{C}=\ddot{O}: + :B^- \xrightarrow{slow} \left[CH_3CH_2\overset{CH_3}{C}=\underset{H}{C}-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow CH_3CH_2\overset{CH_3}{\bar{C}}-\underset{H}{C}=\ddot{O}: \right] \text{ or } CH_3CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}=\underset{H}{\bar{C}}=O + H:B$$

Acid₁ Base₂ Base₁ Acid₂

كربانيون – أيون أينولات ثابت

ويعمل تثبيت الأيون على زيادة حمضية ذرات الهيدروجين – ألفا فى المركب الكربونيل عن حمضية ذرات هيدروجين الألكانات . وقد يعود H^+ إلى ذرة الكربون ليعطى مركب الكربونيل الأكثر ثباتاً (التركيب الكيتوى) أو إلى ذرة الأكسجين ليعطى الأينول الأقل ثباتاً .

$$-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{C}=\ddot{O}: \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \left[-\underset{|}{\bar{C}}-\underset{|}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\ddot{O}:^- \right] \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\ddot{O}H$$

كيتو (حمض أضعف) كربانيون – أينولات أينول (حمض أقوى)

وقليلا عدا بعض الحالات الاستثنائية (مسألة ١٥ – ٣٤) يتم عزل التركيب الكيتوى من التفاعلات بدلا من الأينول (أنظر هيدرة الألكاينات ، ص ١٠٠) .

وتسمى الأيسومرات التركيبية التى توجد فى حالة اتزان سريع ، بالتوتومرات ، و يعرف تفاعل الاتزان بالتوتومرية ، والمثال السابق هو توتومرية الكيتو – أينول .

مسألة ١٥ – ٣٣ (أ) اكتب معادلات التوتومرية التى يكون فيها كل من المركبات التالية هو التوتومر الأكثر ثباتاً .
(١) CH_3CHO ، (٢) $C_6H_5COCH_3$ ، (٣) CH_3NO_2 ، (٤) $Me_2C=NOH$ ، (٥) $CH_3CH=NCH_3$.
(ب) أى زوج من الأينولات يوجد فى حالة اتزان مع مثيل أثيل كيتون ؟ أى منهما يكون أكثر ثباتاً ؟

●(أ) توضع المجموعات اللازمة التوتومرية ، $X=Y-Z-H$ (من الممكن أن توجد كذلك رابطة ثلاثية بين X ، Y) ، داخل مستطيل فى كل حالة .

(١) $H_2C=C(H)-OH \rightleftarrows H-CH_2-C(H)=O$
أينول كيتو

(٢) $C_6H_5-C(OH)=CH_2 \rightleftarrows C_6H_5-C(=O)-CH_2-H$
أينول كيتو

(٣)

$$H(C=N^{+}-O-H) \rightleftharpoons (H-C-N^{+}=O)$$

شكل آسى — شكل النترو

(٤)

$$Me_2(C-N=O)H \rightleftharpoons Me_2(C=N-O-H)$$

نتروزو — أوكزيم

(٥)

$$(C=C-N-H) \rightleftharpoons (H-C-C=N)$$

اينامين — أيمين

(ب) $H_2C=C(OH)-CH_2CH_3$ and $CH_3-C(OH)=CHCH_3$

الأخير أكثر ثباتاً لأن الرابطة الثنائية فيه تكون أكثر استبدالا .

مسألة ١٥ — ٣٤ الفينول C_6H_5OH عبارة عن أينول أكثر ثباتاً من أيسومر الكيتو وهو سيكلو هكسا — ٤،٢ — داين — ١ — أون .

فينول (إينول) $\rightleftharpoons$ سيكلو هكسا — ٤،٢ — داين — ١ — ١ — أون (كيتو)

فسر هذا الاستثناء

• الفينول به حلقة بنزين أروماتية ثابتة .

مسألة ١٥ — ٣٥ يعطى تفاعل مول واحداً من كل من البروم ، و $PhCOCH_2CH_3$ فى محلول قلوى نصف مول من $PhCOCBr_2CH_3$ ونصف مول من $PhCOCH_2CH_3$ غير المتفاعل ، فسر ذلك .

• ينتج عن الاستبدال بذرة واحدة من البروم المركب $PhCOCHBrCH_3$ ، وتزيد ذرة البروم الساحبة للألكترونات من حمضية ذرة هيدروجين — ألفا الباقية التى تتفاعل بصورة أسرع وتستبدل قبل ذرات الهيدروجين الأخرى الموجودة فى الكيتون غير المتفاعل .

$$\underset{(\text{٠,٥ مول})}{PhCOCH_2CH_3} \xrightarrow[OH^-]{0.5\ mole\ Br_2} \underset{(\text{٠,٥ مول})\ (\text{لا ينفصل})}{[PhCOCHBrCH_3]} \xrightarrow[OH^-]{0.5\ mole\ Br_2} \underset{(\text{٠,٥ مول})}{PhCOCBr_2CH_3}$$

(less acidic — more acidic)

مسألة ١٥ — ٣٦ اشرح تكوين CHI_3 من تفاعل $C_6H_5COCH_3$ مع I_2 ، $NaOH(NaOI)$

• الخطوة الأولى فى تفاعل الهالوفورم ،

$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{I_2,\ NaOH} C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CI_3$$

ثم تضيف مجموعة OH^- إلى مجموعة الكربونيل ، وتزال مجموعة I_3C^- ، وذلك لأن هذا الأنيون يتم تثبيته عن طريق سحب الألكترونات بواسطة ذرات اليود الثلاث ، وأخيرا يتم استبدال H^+.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CI_3 + :\ddot{O}H^- \longrightarrow R-\overset{:O^-}{\underset{OH}{C}}-CI_3 \longrightarrow \left[R-\overset{:O:}{\underset{OH}{\overset{\|}{C}}} + :CI_3^- \right] \xrightarrow{H_2O} R-\overset{O}{\underset{O^-}{\overset{\|}{C}}} + H{:}CI_3$$

مسألة ١٥ — ٣٧ لماذا لا يحدث كسر الرابطة C—C في مسألة ١٥ — ٣٦ في حالة الألدهيدات البسيطة والكيتونات ؟

• الأنيونات التي يجب استبدالها هي R^-: أو Ar^- : أو H^-: ، وجميعها أكثر قاعدية من مجموعة OH^- : ، ولذلك فان القاعدة الأضعف هي التي تتم إزالتها ، ولا يكون هناك تفاعل .

$$HO^- + (Ar)R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \rightleftharpoons (Ar)R-\overset{O^-}{\underset{OH}{C}}-H \;\not\rightarrow\; \begin{cases} R-C(=O)OH + :H^- \\ H-C(=O)OH + :R^-(:Ar^-) \end{cases}$$

يفضل الانعكاس

قواعد أقوى من $:OH^-$

ويشاهد الاستبدال النيوكليوفيلي من مجموعة الكربونيل في تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية RCOY (الفصل السابع عشر) .

مسألة ١٥ — ٣٨ لماذا يتحول (+) —$PhCH(CH_3)CHO$ إلى مخلوط راسيمي عند معاملته بقاعدة ؟ (ب) لماذا لايتحول

$$(+)\text{-}Ph\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CH_3}{C}PhCH_2CH_3$$

إلى مخلوط راسيمي عند معاملته بقاعدة ؟

• (أ) يحدث التحول الراسيمي عندما تزيل القاعدة ذرة هيدروجين — ألفا مكونة أنيونا ، وبذلك تصبح ذرة الكربون — ألفا في هذا الأنيون لا كيرالية . وتؤدي عودة البروتون H^+ إلى تكوين شكل كيتوني راسيمي .

(ب) لا توجد بهذا الكيتون ذرة هيدروجين — ألفا ، وبذلك لا يستطيع تكوين أنيون .

مسألة ١٥ — ٣٩ تعتبر كل من التحول الراسيمي ، وتبادل الديوتيريوم ، وبرومة مركبات الكربونيل تفاعلات معجلة بالحمض . (أ) اقترح ميكانيكية مقبولة تكون فيها المواد الوسيطة على هيئة أينولات . (ب) على ضوء الميكانيكية المقترحة ، هل تكون تعبيرات المعدل في هذه التفاعلات متشابهة ؟

• أولا :

$$R'-\underset{R}{\overset{H}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}R'' + H{:}\ddot{X} \underset{}{\overset{Step\ 1}{\rightleftharpoons}} R'-\underset{R}{\overset{H}{C}}-\underset{\overset{+}{O}H}{\overset{}{C}}-R'' + :X^- \overset{Step\ 2}{\rightleftharpoons} R'-\underset{R}{C}=\underset{OH}{C}-R'' + H{:}X$$

أيون أوكزونيوم   إينول

(أ) تحول راسيمى

R, R′ C=C (OH, R″) —tautomerism, H to either side of π bond→ R′–C(H)(R)–C(=O)–R″ (from a) + R′–C(R)(H)–C(=O)–R″ (from b)

enol from a from b

تبادل الديوتيريوم

R, R′ C=C (OD, R″) —tautomerism→ R′–C(D)(R)–C(=O)–R″ + R′–C(R)(D)–C(=O)–R″

البرومة

R, R′ C=C (OH, R″) + Br:Br —$-Br^-$→ R′–C(Br)(R)–C(=O^+H)–R″ —$-H^+$, Br^-→ R′–C(Br)(R)–C(=O)–R″ + R′–C(R)(Br)–C(=O)–R″

(ب) بما أن تكوين الإينول هو المحدد المعدل ، فان هذه التفاعلات الثلاثة يكون لها نفس تعبير المعدل

تكاثف ألدول :

يعتبر الكربانيون — الفا التالى

$$\left[\bar{:}CHR—\overset{|}{C}=O\right]$$

نيوكليوفيلا يستطيع أن يضيف إلى مجموعة الكربونيل فى المركب الأصل ، وينظر إليها كخطوة أساسية فى تكاثف ألدول وتؤدى إلى تكوين مركبات بيتا — هيدروكسى كربونيل .

التفاعلات النهائية

$CH_3–CH_2–CHO$ + H–$CH(CH_3)$–CHO $\xrightarrow{base}$ $CH_3–CH_2–CH(OH)–CH(CH_3)–CHO$

بروبانال ٢ — مثيل — ٣ — هيدروكسى بنتانال

$CH_3–CO–CH_3$ + H–CH_2–CO–CH_3 $\xrightarrow{base}$ $(CH_3)_2C(OH)–CH_2–CO–CH_3$

أسيتون كحول ثنائى الأسيتون

(٤ — هيدروكسى — ٤ — مثيل — ٢ بنتانون)

وتكاثف ألدول تفاعل انعكاسي ، وبالنسبة للكيتونات يكون الاتزان في غير صالح ناتج التكثيف . وكي يتم تكاثف الكيتونات يجب إزالة الناتج بصورة مستمرة بعيداً عن الحافز القاعدي . ويتم نزع الماء بسهولة من مركبات بيتا — هيدروكسي كربونيل لتعطي مركبات ألفا — بيتا — كربونيل غير المشبعة . وعندما توجد مجموعة Ar على ذرة الكربون — بيتا لا يفصل سوى ناتج نزع الماء .

مسألة ١٥ — ٤٠ اقترح ميكانيكية لتكاثف ألدول للأسيتالدهيد المعجل بالقاعدة OH^-.

خطوة ١

$$H-\ddot{O}:^- + H:CH_2-CH=O \rightleftharpoons H_2O + :\bar{C}H_2-CH=O \longleftrightarrow H_2C=CH-O^-$$

خطوة ٢

$$CH_3CH=O + :\bar{C}H_2-CH=O \rightleftharpoons CH_3-CH(O^-)-CH_2-CH=O$$

أيون الكوكسيد من بيتا — هيدروكسي ألدهيد

خطوة ٣

$$CH_3-CH(O^-)-CH_2-CH=O + H:OH \rightleftharpoons CH_3-CH(OH)-CH_2-CH=O + OH^-$$

مسألة ١٥ — ٤١ أكتب الصيغ التركيبية لمركبات بيتا — هيدروكسي كربونيل ، ونواتج نزع الماء منها ، والتي تتكون من تكاثف ألدول لكل من (أ) بيوتانال ، (ب) فنيل أسيتالدهيد (جـ) ثنائي إثيل كيتون (د) سيكلو هكسانون ، (هـ) بنزالدهيد .

(أ) مستقبل — مصدر الكربانيون

$$CH_3CH_2CH_2CH=O + H-CH(C_2H_5)-CH=O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH(OH)-CH(C_2H_5)-CH=O \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH_2CH=C(C_2H_5)-CH=O$$

خليط من الأيسومرات الهندسية

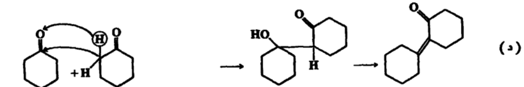
(ب) مستقبل — مصدر الكربانيون

$$PhCH_2CH=O + H-CH(Ph)-CH=O \longrightarrow PhCH_2CH(OH)-CH(Ph)-CH=O \xrightarrow{-H_2O} PhCH_2CH=C(Ph)CHO$$

(جـ)

$$CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_3 + H-CH(CH_3)-C(=O)-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2C(OH)(CH_2CH_3)-CH(CH_3)-C(=O)-CH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2C(CH_2CH_3)=C(CH_3)-C(=O)CH_2CH_3$$

(د)



(هـ) لا يحدث تكاثف ألدول لأن البنزالدهيد C_6H_5CHO لا توجد به ذرة هيدروجين – ألفا وتحتاج تكاثفات ألدول إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف فى درجة حرارة الغرفة ، وعند استخدام NaOH المركز عند درجات حرارة أعلى ، يدخل C_6H_5CHO فى تفاعل كانيزارو (مسألة ١٥ – ١٢) .

مسألة ١٥ – ٤٢ بعض التكاثفات ليست لها قيمة تذكر من الناحية التخليقية لأنها تعطى خليطاً من مركبات بيتا – هيدروكسى كربونيل . وضح ذلك فى حالة (أ) خليط من الدهيدين يحتوى كل منهما على ذرة هيدروجين – ألفا ، (ب) كيتون غير متماثل به ذرة هيدروجين على كل من ذرتى كربون – ألفا .

• (أ) هناك أربعة نواتج ممكنة . فقد يتفاعل كل الدهيد مع نفسه ليعطى ناتجين ، وإذا تفاعل أحد هذه الألدهيدات على هيئة كربانيون والآخر على هيئة مستقبل ، وبالعكس ، لتكون ناتجين آخرين .

مستقبل — مصدر كربانيون

ألدول مختلط:

$$RCH_2C(H){=}O + (H){-}CH(R){-}CH{=}O \longrightarrow RCH_2CH(OH){-}CH(R){-}CH{=}O$$

$$R'CH_2C(H){=}O + (H){-}CH(R'){-}CH{=}O \longrightarrow R'CH_2CH(OH){-}CH(R'){-}CH{=}O$$

ألدول ذاتى:

$$RCH_2C(H){=}O + (H){-}CH(R'){-}CH{=}O \longrightarrow RCH_2CH(OH){-}CH(R'){-}CH{=}O$$

$$R'CH_2C(H){=}O + (H){-}CH(R){-}CH{=}O \longrightarrow R'CH_2CH(OH){-}CH(R){-}CH{=}O$$

(ب) هناك ناتجان ممكنان ، ولا يوجد إلا مستقبل واحد ، ولكن يمكن أن يتكون نوعان مختلفان من الكربانيون ، واحد من كل ذرة كربون – ألفا .

مستقبل — مصدر الكربانيون

$$RCH_2C(CH_2R'){=}O + (H){-}CH(R){-}C({=}O){-}CH_2R' \longrightarrow RCH_2C(OH)(CH_2R'){-}CH(R){-}C({=}O){-}CH_2R'$$

$$RCH_2{-}C(CH_2R'){=}O + (H){-}CH(R'){-}C({=}O){-}CH_2R \longrightarrow RCH_2C(OH)(CH_2R'){-}CH(R'){-}C({=}O){-}CH_2R$$

مسألة ١٥ – ٤٣ تعتبر تكاثفات ألدول ذات فائدة إذا كان (أ) أحد الألدهيدين لا يحتوى على ذرة هيدروجين – الفا ، (ب) كيتون متناسق يتفاعل مع RCHO . فسر ذلك مع ذكر أمثلة .

• (أ) الألدهيد الذى لا يحتوى على ذرة هيدروجين – الفا ، مثل H_2CO ، C_6H_5CHO ، يسلك مسلك المستقبل الكربانيون فقط ، وبهذا لا يكون هناك إلا ناتجين محتملين فقط .

مستقبل — مصدر الكربانيون

ألدول مختلط:

$$RC(=O)H + H\text{–}C(H)(R')\text{–}C(=O)\text{–}H \longrightarrow R\text{–}CH(OH)\text{–}CH(R')\text{–}C(=O)\text{–}H$$

ألدول ذاتى:

$$R'\text{–}CH_2C(=O)H + H\text{–}C(H)(R')\text{–}C(=O)\text{–}H \longrightarrow R'CH_2\text{–}CH(OH)\text{–}CH(R')\text{–}C(=O)\text{–}H$$

وللحصول على حصيلة معتدلة نسبياً من ناتج الألدول المختلط ، يجب إضافة الألدهيد المحتوى على ذرة الهيدروجين – الفا ببطء إلى كمية كبيرة من الألدهيد الذى لا يحتوى على هيدروجين – الفا .

(ب) تعتبر الكيتونات مستقبلات رديئة للكربانيون ، ولكنها تعتبر مصدراً له . وعندما يكون الكيتون متناسقا والألدهيد به ذرة هيدروجين – الفا يمكن أن يكون هناك ناتجان : (١) الألدول الذاتى من RCHO ، (٢) الألدول المختلط . وإذا كان الألدهيد لا يحتوى على ذرة هيدروجين – الفا ، لا يتكون إلا الألدول المختلط فقط . وكما فى جزء (أ) يمكن أن يعطى التتابع السليم للإضافة ، حصيلة جيدة من نواتج الألدول المختلط .

مسألة ١٥ – ٤٤ أذكر ناتج تفاعل البنزالدهيد C_6H_5CHO فى محلول قاعدة مخفف مع (أ) CH_3CHO ، (ب) CH_3COCH_3

• (أ) $$\left[C_6H_5CH(OH)\text{–}CH_2\text{–}C(=O)\text{–}H\right] \longrightarrow PhCH{=}CHCHO \text{ (ترانس)}$$

(ب) $$\left[C_6H_5CH(OH)\text{–}CH_2\text{–}C(=O)\text{–}CH_3\right] \longrightarrow PhCH{=}CHC(=O)CH_3 \text{ (ترانس)}$$

مسألة ١٥ – ٤٥ بين كيف يمكن تحضير المركبات التالية من CH_3CH_2CHO . لا تكرر تخليق أى مركب يستلزم الأمر استخدامه فى التخليقات الأخرى :

(أ) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$ (ب) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$ (ج) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2OH$

(د) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ (هـ) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (و) $CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$

• يحتوى كل ناتج على ست ذرات من الكربون ، وهو ضعف عدد ذرات الكربون فى CH_3CH_2CHO ، ويدل ذلك على أن تكاثف الدول هو الخطوة الأولى .

(أ) $$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta,\,H^+} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$$

(ب) يمكن حماية مجموعة CHO– بتكوين الاسيتال ، وذلك لمنع اختزالها أثناء اختزال الرابطة الثنائية C=C فى (A) .

$$\xrightarrow[HCl]{CH_3OH} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH(OCH_3)_2 \xrightarrow[H_2O]{HCl} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$$

(هناك حوافز نوعية ، تسمح باختزال C=C فقط) .

(ج) تختزل CHO اختياريا بواسطة $NaBH_4$:

$$(A) \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2OH$$

(د)
$$(A) \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$$

(هـ)
$$(A) \xrightarrow[\Delta]{H_2NNH_2,\ OH^-} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

(و) يعتبر كاشف تولن $Ag(NH_3)_2{}^+$ مؤكسد نوعى لأكسدة CHO ⟵ COOH

$$CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ Ag(NH_3)_2^+} CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$$

مسألة ١٥ — ٤٦ تدخل الألدهيدات والكيتونات أيضاً فى تكاثف ألدول المعجل بالحمض . اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل يكون فيها الإينول وسيطا (مسألة ١٥ — ٣٩) .

$$H{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{+}{C}}{-} + {-}\underset{|}{C}{=}\overset{OH}{C}{-} \rightleftharpoons H{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{\ddot{O}H}{C^+} \longleftrightarrow H{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{\overset{+}{O}H}{\underset{|}{C}} \xrightleftharpoons{-H^+} H{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{O}{\underset{|}{C}}$$

مركب كربونيل بروتونى (الكتروفيل) — إينول (نيوكليوفيل) — الدول

مسألة ١٥ — ٤٧ يدخل الكروتونالدهيد ($\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}HCH{=}O$) فى تكاثف ألدول مع الأسيتالدهيد ليعطى سوربالدهيد ($CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$) . فسر نشاط وحمضية ذرة الهيدروجين — جاما .

• يحتوى الكروتونالدهيد على رابطة ثنائية C=C مزدوجة مع C=O . وعند إزالة ذرة الهيدروجين — جاما بواسطة قاعدة ، تصبح الشحنة السالبة الموجودة على ذرة الكربون لا مركزية وتمتد إلى الأكسجين .

$$B{:} + H{:}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}O \longrightarrow B{:}H^+ + {:}\overset{-}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\ddot{O}{:} \longleftrightarrow \underset{|}{\overset{|}{C}}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\ddot{O}{:}^- \ \text{or}\ \overbrace{\underset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{=}O}^{-}$$

$$\text{or}\ \underset{|}{\overset{\delta-}{C}}{=}\overset{|}{C}{=}\overset{\delta-}{C}{=}\overset{|}{C}{=}\overset{\delta-}{O}$$

ويضيف الكرباتيون النيوكليوفيل إلى مجموعة الكربونيل فى الأسيتالدهيد

$$CH_3\overset{H}{\underset{O}{C}} + {:}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{C}{=}\overset{H}{C}{-}\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}\overset{H}{\underset{\underset{H}{O}}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{C}{=}\overset{H}{C}{-}\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow{-H_2O} \text{الناتج}$$

مسألة ١٥ — ٤٨ استخدم تكاثفات ألدول لتخليق المركبات النافعة التالية من مركبات زهيدة الثمن ومتوافرة :

(أ) المادة الحافظة للطعام ، حمض السوربيك $CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$ ، (ب) ٢ — إثيل — ١ — هكسانول ، (ج) ٢ — إثيل — ١،٣ — هكسان دايول ، وهو طارد الحشرات ، (د) بنتا أريثر يتول $C(CH_2OH)_4$.

• (أ)

$$2\,CH_3CH{=}O \xrightarrow[-H_2O]{OH^-} CH_3CH{=}CHCH{=}O \xrightarrow[OH^-]{CH_3CHO}$$

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}O \xrightarrow[oxid.]{mild} CH_3(CH{=}CH)_2COOH$$

(ب)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[heat]{Cu} CH_3CH_2CH_2CH{=}O \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{CH}-\overset{\displaystyle C_2H_5}{CH}CH{=}O \xrightarrow{-H_2O}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}\overset{\displaystyle C_2H_5}{C}-CH{=}O \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{\displaystyle C_2H_5}{CH}-CH_2OH$$

(جـ) كما في (ب) إلى

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{CH}-\overset{\displaystyle C_2H_5}{CH}-CH{=}O \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{CH}-\overset{\displaystyle C_2H_5}{CH}-CH_2OH$$

(د) يدخل مول واحد من CH_3CHO في تكاثف ألدول مع ٣ مول من الفورمالدهيد . ويدخل مول رابع من الفورمالدهيد بعد ذلك في تفاعل مع الناتج ليعطي تفاعل كانيزارو مختلط .

$$O{=}CH_2 + H-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle H_2C=O}{H}}{\overset{\displaystyle \overset{\displaystyle H_2C=O}{H}}{C}}-CH{=}O \xrightarrow{Ca(OH)_2} HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{C}}-CH{=}O \xrightarrow[OH^-]{CH_2=O} HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{C}}-CH_2OH + H\underset{\displaystyle O}{C}O^-$$

مسألة ١٥ — ٤٩ أي من الألكانات التالية يمكن تخليقها من ناتج تكاثف ألدول ذاتي لأحد الألدهيدات (أنظر مسألة ١٥ — ٤٥ (أ)) أو من كيتون متناسق ؟

(أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (ب) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

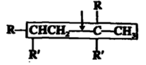
(جـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ (د) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$

(هـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (و) $(CH_3CH_2)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

• الصيغة العامة للألدول الناتج من $RR'CHCHO$ هي :

$$R-\boxed{\underset{\displaystyle R'}{CH}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{C}} \downarrow \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{C}}-CHO}$$

ويشير السهم إلى الرابطة التي تكونت ، وتقع ذرات كربون — الفا وكذلك ذرات كربون مجموعات الكربونيل داخل المستطيل ، والألكان هو



وهناك دائماً مجموعة مثيل طرفية فى هذا التتابع فى الذرات الأربع من الكربون ، وتكون النواتج من $RR'CHCOCHRR'$ هى :

$$\begin{array}{c} \quad OH \;\downarrow\; R'\; R' \\ RCHC\!-\!\!-\!CCCHR \\ R'\; RCH\; R\,O \\ R' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \quad\downarrow R'\quad R' \\ RCH\!-\!CH\!-\!CCH_2CHR \\ R'\; RCH\quad R \\ R' \end{array}$$

ويجب أن يكون لكل نصف نفس الهيكل الكربونى . لاحظ أن R ، R'أو كليهما يمكن أن يكونا أيضاً Ar أو H . ويجب أن يحتوى الألكان دائماً على عدد زوجى من ذرات الكربون (ضعف عدد ذرات الكربون فى المركب الكربونيل) .

(أ) لا يمكن تخليقه لاحتواء الألكان على عدد مفرد من ذرات الكربون .

(ب) $$\begin{array}{c} CH_3CH_2\boxed{CH_2CH_2\overset{\downarrow}{-\!-}CHCH_3} \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2CH_3 \end{array}$$

نعم . ينتهى تتابع ذرات الكربون الأربع بمجموعة مثيل CH_3 ، ويحتوى كل نصف على نفس التتابع من ذرات الكربون استخدم $RR'CHCHO$ حيث $H=R$ ، $R'=CH_2CH_3-$

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CHCHCHO \\ \qquad\quad HO\;\; CH_2CH_3 \end{array} \longrightarrow \text{الكان}$$

(جـ) $$\begin{array}{c} CH_3 \qquad\qquad\qquad \\ CH_3\!-\!CH\overset{\downarrow}{-\!-}CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

نعم . يحتوى كل نصف على نفس الهيكل الكربونى ، ويلزم استخدام كيتون حيث $H=R'=R$

$$(CH_3)_2C\!=\!O \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} (CH_3)_2C\!-\!CH_2C\!-\!CH_3 \\ \qquad OH \quad\; O \end{array} \longrightarrow \text{الكان}$$

(د) $$\begin{array}{c} \quad CH_3 \qquad\qquad CH_3 \\ CH_3\!-\!\boxed{C\!-\!CH_2\!-\!-\!C\!-\!CH_3} \\ \quad H \qquad\qquad\; CH_3 \end{array}$$

نعم. استخدام $RR'CHCHO$ حيث $CH_3=R'=R$

$$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} \quad CH_3\;\; H\;\; CH_3 \\ CH_3\!-\!C\!-\!-\!C\!-\!C\!-\!CHO \\ \quad H\;\; HO\;\; CH_3 \end{array} \longrightarrow \text{الكان}$$

(هـ) $$\begin{array}{c} CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad \\ CH_3\!-\!CH\!-\!CH_2\overset{\downarrow}{-\!-}CH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

لا . الرابطة المتكونة ليست جزءاً من تتابع ذرات الكربون الأربع التي تنتهي بمجموعة مثيل ، ولا يحتوى النصفان على نفس الهيكل الكربونى وإحداهما متفرع والآخر ليس كذلك .

(و) $CH_3CH_2\underset{CH_2CH_3}{\overset{H}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-CH_2CH_2CH_3$

نعم . يحتوى كل نصف على نفس الهيكل الكربونى (خمس ذرات فى صف واحد) ، ولهذا يجب استخدام كيتون متماثل يحتوى على خمسة ذرات من الكربون فى صف واحد ($R=H$ ، $R'=CH_3$) .

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2\underset{CH_2CH_3}{\overset{OH}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \longrightarrow \text{الكان}$$

تفاعل ريفورماتسكى : REFORMATSKY REACTION

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + Zn + Br\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOEt \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ \text{dry ether}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOEt \quad \text{via} \quad \left[BrZn^{\delta+}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta-}-COOEt\right]$$

بيتا ــ هيدروكسى استر

المجموعة R ، R' قد تكون أيضاً H أو Ar .

مسألة ١٥ ــ ٥٠ لماذا لا يستخدم المغنسيوم أو الكادميوم محل الزنك فى تفاعل ريفورماتسكى ؟

• ترتيب الخاصية الكهربية الموجبة هو $Mg > Zn > Cd$ وترتيب خاصية التأين هو

$$Mg—C > Zn—C > Cd—C$$

فى الرابطه $\overset{\delta+}{M}—\overset{\delta-}{R}$ ، وترتيب الخاصية النيوكليوفيلية للمجموعة R هو $MgR > ZnR > CdR$. وبناء على ذلك يتفاعل $BrMgCH_2COOC_2H_5$ مع مجموعة الكربونيل فى الأستر $BrCH_2COOC_2H_5$. ويستطيع $BrZnCH_2COOC_2H_5$ أن يتفاعل مع $RR'C=O$ فقط ، وذلك لأن الكيتونات والألدهيدات أكثر نشاطا من الأسترات تجاه الإضافه النيوكليوفيلية. ولا يتفاعل CdR_2 مع الكيتونات والألدهيدات (مسألة ١٥ ــ ٦) .

مسألة ١٥ ــ ٥١ استخدم تفاعل ريفورماتسكى لتحضير

(أ) $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOC_2H_5$ (ب) $Ph\underset{CH_3}{C}(OH)\underset{CH_3}{C}HCOOC_2H_5$ (جـ) $Ph\underset{CH_3}{C}=\underset{CH_3}{C}COOH$

• الرابطة المتكونة هى

$$\boxed{-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-}\downarrow\!\!\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOR\right) \quad \text{or} \quad \boxed{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-}\downarrow\!\!\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOR\right)$$

وينتج التركيب الموضوع داخل المستطيل من المركب الكربونيل (المستقبل) ، بينما ينتج التركيب الموجود داخل الشكل الدائرى من ألفا ــ برومو استر (مصدر الكربانيون) .

(أ) $CH_3COCH_3 + Zn + BrCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3C(CH_3)(OH)\text{—}CH_2COOC_2H_5$

(ب) $PhCOCH_3 + Zn + BrCH(CH_3)COOC_2H_5 \longrightarrow PhC(OH)(CH_3)\text{—}CH(CH_3)COOC_2H_5$

(جـ) الناتج من (ب) $\xrightarrow[-H_2O]{H^+}$ $PhC(CH_3){=}C(CH_3)COOH$

مسألة ١٥ ــ ٥٢ أذكر تركيب الكربانيون الثابت التكاثف المشابه للألدول والموضح فى جدول ١٥ ــ ١ ، ثم أذكر الناتج وفسر السبب فى ثبات الكربانيون .

جدول ١٥ ــ ١

	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)	(*f*)
مستقبل	PhCHO	PhCHO	Me_2CO	Me_2CO	Me_2CO	Ph_2CO
قاعدة	OH^-	OH^-	OH^-	NH_2^-	OH^-	NH_2^-
مصدر الكربانيون	$CH_3\overset{+}{N}(O^-){=}O$	$CH_3C{\equiv}N$	$CHCl_3$	$CH_3C{\equiv}CH$	سيكلوبنتادايين (CH_2: H H)	Ph_2CH_2

انظر جدول ١٥ ــ ٢

مسألة ١٥ ــ ٥٣ أذكر تركيب النواتج المتكونة فى التكاثفات التالية :

(أ) $p\text{-}CH_3C_6H_4CHO + (CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O \xrightarrow{CH_3CH_2COO^-Na^+}$

(ب) $CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{OH^-}$ + سيكلو هكسانون

(جـ) $C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2C{\equiv}N \xrightarrow{OH^-}$

(د) بنزوفينون + سيكلوبنتادايين $\xrightarrow{OH^-}$

(هـ) $CH_3COCH_3 + 2C_6H_5CHO \xrightarrow{OH^-}$

• (أ) هذا تكاثف بركن

$$p\text{-}CH_3C_6H_4\overset{H}{C}{=}O + H\text{—}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \longrightarrow \left[p\text{-}CH_3C_6H_4\overset{H}{\underset{HO}{C}}\text{—}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3\right] \xrightarrow{-CH_3CH_2COOH} p\text{-}CH_3C_6H_4CH{=}\overset{CH_3}{C}COOH$$

(ب)

$$C_6H_{10}{=}O + H\text{—}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\text{—}NO_2 \longrightarrow \left[C_6H_{10}(OH)\text{—}\underset{CH_3}{C}HNO_2\right] \xrightarrow{-H_2O} C_6H_{10}{=}\underset{CH_3}{C}NO_2$$

(جـ)

$$C_6H_5\overset{H}{\underset{O}{C}} + H\!-\!\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}\!-\!CN \longrightarrow \left[C_6H_5\overset{H}{\underset{OH}{C}}\!-\!\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}\!-\!CN\right] \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)(H)C\!=\!C(CN)(C_6H_5)$$

مجموعات C_6H_5 الضخمة (ترانس)

(د)

$$Ph_2C\!=\!O + H\text{-}C_5H_5 \longrightarrow \left[Ph_2C(OH)\text{-}C_5H_5\right] \xrightarrow{-H_2O} Ph_2C\!=\!C_5H_4$$

ثنائى مثيل فالفين

ثنائى مثيل فالفين

(هـ) تتفاعل كل مجموعة من مجموعات CH_3 فى المركب $(CH_3)_2CO$ (الأسيتون) مع جزىء واحد من البنزالدهيد

$$\left[Ph\overset{H}{\underset{OH}{C}}CH_2\underset{O}{C}CH_2\overset{H}{\underset{OH}{C}}\!-\!Ph\right] \xrightarrow{-2H_2O} PhCH\!=\!CH\underset{O}{C}CH\!=\!CHPh$$

جدول ١٥ – ٢

	الكربانيون الثابت	الناتج	السبب فى الثبات
(أ)	$^{-}:CH_2\!-\!\overset{+}{N}(=O)O^{-} \longleftrightarrow CH_2\!=\!\overset{+}{N}(O^{-})O^{-}$	*PhCH=CHNO₂	رابطة $p\text{-}p\ \pi$
(ب)	$^{-}:CH_2\!-\!C\!\equiv\!N: \longleftrightarrow CH_2\!=\!C\!=\!\ddot{N}:^{-}$	*PhCH=CHCN	رابطة $p\text{-}p\ \pi$
(جـ)	$:\overset{-}{C}Cl_3$ or $[CCl_3]^{-}$	$Me_2C(OH)\!-\!CCl_3$	رابطة $p\text{-}d\ \pi$
(د)	$CH_3C\!\equiv\!C:^{-}$	$Me_2C(OH)\!-\!C\!\equiv\!CCH_3$	هجين sp
(هـ)	$C_5H_5^{-}$ or $C_5H_5^{-}$ (ring with ⊖)	$C_5H_4\!=\!CMe_2$	الأروماتية
(و)	$Ph\!-\!\overset{H}{\ddot{C}}\!-\!Ph \longleftrightarrow (C_6H_5^{-})\!=\!\overset{H}{C}\!-\!Ph \longleftrightarrow Ph\!-\!\overset{H}{C}\!=\!(C_6H_5^{-})$	$Ph_2C\!=\!CPh_2$	رابطة $p\text{-}p\ \pi$

• الناتج هو الترانس الأكثر ثباتاً

مسألة ١٥ – ٥٤ تتكاثف الألدهيدات والكيتونات فى تفاعل نوفيناجل Knoevenagel reaction مع المركبات التى تحتوى على مجموعة مثيلين CH_2 نشيطة تقع بين مجموعتى كربونيل . والحوافز المشتركة هى كل من القاعدية الضعيفة $(RCOO^-)$ والحمضية الضعيفة $(R_2NH_2^+)$. اشرح التفاعل بين البنزالدهيد وثنائى أثيل مالونات $H_2C(COOEt)_2$.

$$C_6H_5-\underset{O}{\overset{H}{C}} + H-\underset{COOC_2H_5}{\overset{COOC_2H_5}{C}}-H \xrightarrow[CH_3COO^-]{Me_2NH_2^+} C_6H_5-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{COOC_2H_5}{\overset{COOC_2H_5}{C}}-H \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

مالونات اثيل

مسألة ١٥ – ٥٥ كيف تحضر حمض ترانس – سيناميك $C_6H_5CH=CHCOOH$ بواسطة (أ) تكاثف بركن (مسألة ١٥ – ٥٣ (أ)) . (ب) تفاعل ريفورماتسكى (مسألة ١٥ – ٥١) .

(أ)

$$PhCHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[heat]{NaOAc} PhCH=CHCOOH$$

بنزالدهيد أنهيدريد سيتيك

(ب)

$$PhCHO + BrCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ Zn} PhCH=CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{H^+} PhCH=CHCOOH$$

يحدث تفاعل نزع الماء من بيتا – هيدروكسى استر عند استخلاصه وذلك لأن مجموعة C=C تزدوج مع مجموعة Ph.

مسألة ١٥ – ٥٦ تمثل ذرة الكربون فى مجموعة السيانيد $C\equiv N$ موقعاً الكتروفيلياً يمكن مهاجمته بواسطة كربانيون . وضح كيف يمكن للنتريلات مثل $CH_3CH_2C\equiv N$ أن تدخل فى تكاثف مشابه لتكاثف الألدول (تفاعل ثورب Thorpe Reaction) مع القواعد المماثلة فراغياً .

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\equiv N: \xrightarrow[-H^+]{R_2N^-Li^+} \left[CH_3-\overset{H}{\underset{..}{C}}-C\equiv N: \longleftrightarrow CH_3\overset{H}{C}=C=\ddot{N}:^-\right]Li^+ + R_2N:H$$

$$CH_3CH_2C\equiv N: + \left[\ ^-:\overset{CN}{C}HCH_3\right]Li^+ \longrightarrow \left[CH_3CH_2\underset{:N^-}{C}-\overset{CN}{C}HCH_3\right]Li^+ \xrightarrow{H_2O}$$

$$LiOH + CH_3CH_2\underset{NH}{C}-\overset{CH_3}{C}H-CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2\underset{O}{C}-\overset{CH_3}{C}HCN + NH_3$$

إيمينونتريل

الكاأنيونات الأينولية :

قد تسلك الأنيونات الأينولية مسلكاً مشابها للنيوكليوفيلات فيما يشبه تفاعلات S_N2 مع RX . وبما أن انيون الأينولات ،

$$\left[-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-O\right]^-$$

أيون مزدوج التعامل (مسألة ٧ – ٢٦) فإنه يمكن الكلة عند ذرة الكربون أو عند ذرة الأكسجين

الكيل كيتون (الكلة – C)

أثير فاينيل (الكلة – O)

وعند وجود أكثر من ذرة من ذرات هيدروجين – الفا ، تعطى الكلة الكربون (الكلة – C) خليطا من النواتج .

وعند استخدام مشتقات الأينامين

(مسألة ١٥ – ٣٣ (أ) (ه)) الكيتونات ، فإنه يمكن الكلة هذه الكيتونات الكلة أحادية عند ذرة الكربون – الفا بواسطة هاليدات البنزيل النشيطة وكذلك هاليدات الأليل التي تعطي حصيلة جيدة . وتحضر مشابهات النتروجين لأثيرات الأينول

من الكيتون ، وبصورة أفضل ، من الأمين ٢° R_2NH (أنظر ص ٣٩٤) .

سيكلوهكسانون بيروليدين (أمين ٢°) إينامين

الإضافة النيوكليوفيلية إلى مركبات الكربونيل المزدوجة :

إضافة مايكل – ٣،٤ MICHAEL 3,4 – ADDITION

تضيف مركبات الكربونيل غير المشبعة – الفا ، بيتا ، النيوكليوفيلات عند ذرة الكربون – بيتا ، تاركة شحنة سالبة عند ذر الكربون – الفا ، وهذا الوسيط أنيون أينولات ثابت . ويكون هناك تنافس بين إضافات مايكل – ٣،٤ المذكورة ، وبين الإضافة إلى مجموعة الكربونيل (إضافة – ١،٢) .

$$C_6H_5CH{=}CHC(=O)C_6H_5 \xrightarrow{CN^-} \left[C_6H_5CH(CN){-}CH{=}C(O^-)C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5CH(CN){-}\bar{C}H{-}C(=O)C_6H_5 \right] \xrightarrow{HCN} C_6H_5CH(CN){-}CH_2{-}C(=O){-}C_6H_5 + CN^-$$

ناتج إضافة مايكل

$$C_6H_5CH{=}CH{-}C(=O){-}C_6H_5 + \begin{cases} PhMgBr \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ ether} C_6H_5CH(Ph)CH_2C(=O)C_6H_5 + C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(Ph)(OH)C_6H_5 \\ PhLi \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ ether} C_6H_5CH(Ph)CH_2C(=O)C_6H_5 + C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(Ph)(OH)C_6H_5 \end{cases}$$

PhMgBr: تساهمى أكثر — رئيسى ، أثر

PhLi: أكثر أيونية — ثانوى ، رئيسى

ناتج — ٣،٤ ناتج — ١،٢

مسألة ١٥ — ٥٧ السيانو أثيلة هى استبدال ذرة هيدروجين — ألفا فى مركب كربونيل بالمجموعة CH_2CH_2CN— باستخدام أكريلو نتريل $(CH_2{=}CHCN)$ وقاعدة . اشرح ذلك مع السيكلو — هكسانون .

$$\text{cyclohexanone} \xrightarrow{OH^-} \text{enolate}^- \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \text{2-}(CH_2\bar{C}HCN)\text{cyclohexanone} \xrightarrow{+H{:}OH} \text{2-}(CH_2CH_2CN)\text{cyclohexanone} + OH^-$$

مسائل اضافية

مسألة ١٥ — ٥٨ (أ) ماهى الخواص التى تميز مجموعة الكربونيل فى الألدهيدات والكيتونات ؟
(ب) كيف يمكن التميز بين الألدهيدات والكيتونات ؟

• (أ) يميز مجموعة الكربونيل مايلى (١) تعطى مشتقات مع مستبدلات الأمونيا مثل H_2NOH ، (٢) تكون مركبات إضافة مع بيكبريتيت الصوديوم $NaHSO_3$ ، (٣) لها امتصاص قوى فى الأشعة تحت الحمراء عند ١٦٩٠ — ١٧٦٠ سم$^{-1}$ (تردد امتداد C=O) ، (٤) لها امتصاص π^*—π ضعيف فى الأشعة فوق البنفسجية عند ٢٨٩ nm (ب) رابطة C—H فى الألدهيد RCHO لها امتصاص فريد فى الأشعة تحت الحمراء عند ٢٧٢٠ سم$^{-1}$ ، وللذرة الهيدروجين فى مجموعة CHO قمة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى فى المجال المنخفض جداً عند δ = ٩ — ١٠ . وتعطى الألدهيدات اختبار تولن موجب .

مسألة ١٥ — ٥٩ ماهى أوجه الشبه والاختلاف بين روابط C=C ، C=O ؟

يدخل كلاهما فى تفاعلات الإضافة . وهما يختلفان فى أن ذرة الكربون فى مجموعة C=O أكثر الكتروفيلية من ذرة الكربون فى مجموعة C = C ، وذلك لأن الأكسجين أكثر سالبية من الكربون . ونتيجة لذلك تتفاعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل مع النيوكليوفيلات . أما رابطة C=C فهى رابطة نيوكليوفيلية وتضيف الألكتروفيلات أساساً .

مسألة ١٥ — ٦٠ تعرف على المواد من (I) إلى (VI)

(أ) $$(I) + H_2 \xrightarrow{Pd(BaSO_4)} (CH_3)_2CH—CHO$$

(ب) $$CH_3—C(CH_3)_2—C(=O)—CH_3 + NaOI \longrightarrow (II) + (III)$$

(جـ) $$(IV) + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} CH_3CH_2—C(=O)—CH_3$$

(د) $$(V) \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_3—CH_2—C(CH_2CH_3)_2—C(=O)—CH_2CH_3$$

(هـ) $$(VI) + CH_3—CHO \xrightarrow[heat]{OH^-} CH_2=CH—CHO$$

• (أ) $(CH_3)_2CHC(Cl)=O$ (I) (ب) $CH_3—C(CH_3)_2—COO^-Na^+$ (II), CHI_3 (III)

(جـ) $CH_3—C\equiv C—CH_3$ (IV) or $H—C\equiv C—CH_2CH_3$

(د) $(CH_3CH_2)_2C(OH)—C(OH)(CH_2CH_3)_2$ (V) (هـ) (الدول مختلط) H—CHO (VI)

مسألة ١٥ — ٦١ كيف تميز ، باستخدام اختبار سريع يمكن اجراؤه فى أنبوبة اختبار بين (أ) بنتانال وثنائى أثيل كيتون ، (ب) ثنائى أثيل كيتون ومثيل ن — بروبيل كيتون ، (جـ) بنتانال و ٢،٢ — ثنائى مثيل بروبانال ، (د) ٢ — بنتانول و ٢ — بنتانون .

• (أ) يعطى البنتانال ، وهو الدهيد ، اختبار تولن موجب (مرآة فضة) . (ب) يعطى المثيل كيتون فقط مركب اليودوفورم CHI_3 (راسب أصفر) عند معاملته بواسطة NaOI «اختبار اليودوفورم» . (جـ) بخلاف البنتانال ، فإن ٢،٢ — ثنائى مثيل بروبانال لاتوجد به

ذرة هيدروجين — ألفا ، ولهذا فهو لايدخل في تكاثف ألدول . ويعطى البنتانال مع القواعد محلول ملون (د) الكيتون ٢ — بنتانون فقط هو الذي يعطي أوكزيم صلب مع H_2NOH . وبالإضافة إلى ذلك ، يتأكسد ٢ — بنتانول بواسطة CrO_3 (يتغير اللون من البرتقالي الأحمر إلى الأخضر) . ويعطى كلاهما اختبار يودوفورم موجب .

مسألة ١٥ — ٦٢ وضح خطوات التخليقات التالية : (أ) أسيتالدهيد إلى الكحول البيوتيل العادي ، (ب) كلوريد أسيتيل إلى الأسيتال $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ ، (جـ) ٢ — بروبانول إلى ٢ — مثيل — ٢،٤ — بنتان دايول ، (د) أثيلين إلى ١ — بيوتاين — ٣ — أول ، (هـ) كلوريد الأليل إلى الأكرولين (بروبينال) ، (و) إيثانول إلى ٢ — بيوتين .

(أ)
$$2CH_3{-}CHO \xrightarrow{H_3O^+} \left[CH_3{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2{-}CHO\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

ألدول — كروتونالدهيد

(ب)
$$CH_3{-}\overset{Cl}{C}{=}O \begin{cases} \xrightarrow{H_2/Pd\ (BaSO_4)} CH_3CH{=}O \\ + \\ \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH \end{cases} \xrightarrow[dry]{HCl} CH_3{-}\underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{C}}{-}H$$

(جـ)
$$CH_3{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}H \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3{-}\underset{O}{\overset{CH_3}{C}} \xrightarrow{OH^-} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_2{-}\underset{O}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_2{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}{-}CH_3$$

(د)
$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ H{-}C{\equiv}C^-Na^+} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}{-}C{\equiv}C{-}H$$

(هـ)
$$H_2C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[HCO_3^-]{CH_3SOCH_3} H_2C{=}CHCHO$$

(و)
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Ph_3P} CH_3CH{=}PPh_3 \xrightarrow{CH_3CHO} \text{الناتج}$$
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{Cu} CH_3CHO$$

مسألة ١٥ — ٦٣ استخدم البنزين وأي مركب أليفاتي أو غير عضوي لتحضير (أ) ١،١ — ثنائي فنيل إيثانول ، (ب) ٤،٤ — ثنائي فنيل — ٣ — هكسانون .

• (أ) الكحول ٣° المطلوب يحضر بتفاعل جرينيارد مع كيتون بتركيبتين محتملتين :

$$(C_6H_5)_2CO + CH_3MgBr \quad \text{or} \quad C_6H_5COCH_3 + C_6H_5MgBr$$

وبما أنه يسهل تحضير $C_6H_5COCH_3$ عن $(C_6H_5)_2CO$ من البنزين ، فإن الزوج المحتوى على $C_6H_5COCH_3$ هو الذي يستخدم . ويستعمل البنزين لتحضير كل من الناتجين الوسيطين .

$$\left.\begin{matrix} C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 \\ + \\ C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[Et_2O]{Mg} C_6H_5MgBr \end{matrix}\right\} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ reaction} (C_6H_5)_2C(OH)CH_3$$

(ب) ذرة الكربون ٤ ° في المركب $CH_3CH_2CO\overset{*}{C}Ph_2CH_2CH_3$ تجاور مجموعة C=O ويحبذ ذلك حدوث تعدل بيناكولي للمركب

$$CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}Ph-\underset{OH}{\underset{|}{C}}PhCH_2CH_3$$

الذي يحضر من CH_3CH_2COPh كما يلي :

$$C_6H_6 + CH_3CH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} PhCOCH_2CH_3 \xrightarrow[Et_2O]{Mg} CH_3CH_2-\underset{OH}{\overset{Ph}{C}}-\underset{OH}{\overset{Ph}{C}}-CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+} \text{الناتج}$$

مسألة ١٥ – ٦٤ استخدم كحولات البيوتيل وأي مواد غير عضوية لتحضير ٢ – مثيل – ٤ – هبتانون

• الرابطة المشار إليها بالسهم

$$CH_3CH_2CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}\downarrow CH_2CH(CH_3)_2$$

تتكون من جزيئين يحتوي كل منهما على أربع ذرات من الكربون عن طريق تفاعل جرينيارد .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \quad CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2Br \xleftarrow{PBr_3} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2OH$$

كحول بيوتيل عادي .... كحول أيسوبيوتيل

$$\downarrow Cu,\ heat \qquad\qquad \downarrow Mg$$

$$CH_2CH_2CH_2CH=O + CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_2O,H^+]{1.\ ether} CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\downarrow CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} \text{الناتج}$$

٢ – مثيل – ٤ – هبتانول

مسألة ١٥ – ٦٥ يتحلل مركب $C_5H_8Cl_2(A)$ إلى مركب $C_4H_8O(B)$ الذي يعطي أوكزيم ولايستجيب لاختبار تولن (سالب) . ماهو تركيب (A) ؟

• (B) مركب كربونيل لأنه يكون أوكزيم ، وعلى هذا يكون (A) ثنائي هاليد توأم ،

$$-\overset{|}{C}Cl_2$$

وبما أن (B) لايختزل كاشف تولن فهو ليس الدهيدا ، بل يتحتم أن يكون كيتوناً . والكيتون الوحيد الذي يحتوي على أربع ذرات من الكربون هو $CH_3COCH_2CH_3$ ، وبذلك يكون (A) هو $CH_3CCl_2CH_2CH_3$.

مسألة ١٥ – ٦٦ مركب (A) صيغته $C_5H_{10}O$ ، يعطي فنيل هيدرازون ولا يستجيب لاختباري تولن واليودوفورم ، ولكنه يختزل إلى البنتان . ماهو هذا المركب ؟

• يدل تكوين الفنيل هيدرازونا على وجود مركب كربونيل . وبما أن اختبار تولن السالب يستبعد وجود الدهيد ، فإن المركب (A) يجب أن يكون كيتون . كذلك يدل اختبار اليودوفورم السالب على غياب المجموعة CH_3CO كما يؤكد تكون ناتج الاختزال وهو البنتان أن سلسلة الكربون عبارة عن سلسلة مستقيمة . والمركب هو $CH_3CH_2COCH_2CH_3$.

مسألة ١٥ — ٦٧ مركب صيغته ($C_5H_8O_2$) يختزل إلى البنتان ، وهو يكون ثنائى أوكزيم مع H_2NOH . كما يعطى اختبارى تولن ويودوفورم موجبين . استنتج تركيباً لهذا المركب .

• يدل الاختزال إلى البنتان على وجود خمس ذرات من الكربون فى سلسلة متصلة . كذلك يدل تكوين ثنائى الأوكزيم على وجود مجموعتى كربونيل ، ويشير اختبار اليودوفورم الموجب إلى وجود المجموعة

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

فى حين أن اختبار تولن الموجب يؤكد وجود المجموعة $-CHO$. والمركب هو

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2CH_2-CHO$$

مسألة ١٥ — ٦٨ يعطى كاشف جرينيارد المحضر من RBr (I) مع الألدهيد CH_3CH_2CHO كحول ٢° (II) يتحول إلى $R'Br$ (III) الذى يعطى كاشف جرينيارد يتحلل مائياً إلى الألكان (IV) . ويتكون (IV) كذلك بازدواج (I) . ماهى المركبات (I) ، (II) ، (III) ، (IV) ؟

• بما أن CH_3CH_2CHO يتفاعل مع كاشف جرينيارد للمركب (I) ليعطى (II) بعد التحلل المائى ، فإن (II) يجب أن يكون الكيل أثيل كربينول

$$\underset{\text{جرينيارد من (I)}}{RMgBr} \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OMgBr}{|}}{C}}-R \xrightarrow[H^+]{HOH} \underset{\text{(II)}}{CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-R}$$

وتحول (II) إلى (IV) هو

$$\underset{\text{(II)}}{CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-R} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{(III)}}{CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}}R} \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle MgBr}{|}}{C}}-R \xrightarrow{HOH} \underset{\text{(IV)}}{CH_3CH_2CH_2-R}$$

ويجب أن يكون (IV) متناسقاً لأنــه يتكون بازدواج (I) ، وعلى ذلك تكون R هى $CH_2CH_2CH_3$ — والمركب (I) هو $CH_3CH_2CH_2Br$ ،(IV) هو ع — هكسان ، (II) هو $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ ، (III) هو $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$.

مسألة ١٥ — ٦٩ بين كيف تجرى التخليق التالى :

$$C_6H_5-CH=\overset{\overset{\displaystyle H_3C}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH=\overset{\overset{\displaystyle H_3C}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

• لايمكن استخدام المواد المؤكسدة المعتادة لأنها تؤكسد الرابطة $C=C$. وبما أن المركب الابتدائى مثيل كيتون ، فإن تفاعله مع $NaOI$ يزيل مجموعة CH_3 ويحول المجموعة

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

إلى مجموعة COO^-— التي تحمض بعد ذلك .

مسألة ١٥ — ٧٠ ترجم الوصف التالي إلى معادلة كيميائية : تعطى أسيلة فريدل — كرافتس الريزورسينول (١،٣ — ثنائي هيدروكسي بنزين) بواسطة $CH_3(CH_2)_4COCl$ مركباً يعطى عند اختزاله بطريقة كليمنسن المادة المطهرة الهامة هكسيل ريزورسينول .

$$\text{resorcinol (1,3-}C_6H_4(OH)_2\text{)} + CH_3(CH_2)_4COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_3(OH)_2CO(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow{Zn\text{-}Hg,\ H^+} C_6H_3(OH)_2(CH_2)_5CH_3$$

مسألة ١٥ — ٧١ تعطى معاملة البنزالدهيد بحمض الهيدروسيانيك HCN خليطاً من أيسومرين لايمكن فصلهما ولو بالتقطير التجزيئي الدقيق جداً . فسر ذلك .

• يتسبب تكوين بنزالدهيد سيانوهيدرين في تكون ذرة كربون كيرالية ، ويعطي خليطاً راسيمياً لايمكن فصله بالتقطير التجزيئي

$$C_6H_5\text{—}CH\text{=}O + HCN \longrightarrow C_6H_5\text{—}\overset{*}{C}H(CN)\text{—}OH$$

مسألة ١٥ — ٧٢ فسر التفاعل التالي :

$$C_6H_5C(\text{=}O)\text{—}C(H)\text{=}O + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH(OH)C(\text{=}O)\text{—}O^-Na^+$$

فنيل جليوكزال ← ملح الصوديوم لحمض المندليك d

هذا تفاعل كانيزارو داخل مختلط ، تختزل فيه مجموعة الكيتون وتتأكسد مجموعة الألدهيد .

مسألة ١٥ — ٧٣ كيف تحضر ١ — فنيل — ١ — (بارا — بروموفنيل) — ١ — بروبانول من حمض البنزويك وبرومو بنزين والإيثانول ؟

• المركب كحول ٣° ، ويحضر بسهولة من كيتون وكاشف جرينيارد كما هو موضح

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5\text{—}C(\text{=}O)\text{—}Cl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_5Br} p\text{-}BrC_6H_4\text{—}C(\text{=}O)\text{—}C_6H_5$$

$$+$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br \xrightarrow[ether]{Mg} C_2H_5MgBr$$

$$\downarrow \text{1. ether} \quad \text{2. } NH_4^+ \text{ (mild acid, prevents } H_2O \text{ loss)}$$

$$p\text{-}BrC_6H_4\text{—}C(C_2H_5)(OH)\text{—}C_6H_5$$

مسألة ١٥ – ٧٤ كيف تحضر ٤ – مثيل – ١ – هبتين – ٥ – أون من $(CH_3CH_2)_2C{=}O$ وأية مركبات لازمة أخرى .

• هذا المركب

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}(CH_2CH{=}CH_2)$$

به مجموعة أليل مستبدلة على ذرة الكربون – ألفا فى ثنائى أثيل كيتون . وأفضل طريقة لإجراء هذا الاستبدال عن طريق تفاعل الأينامين .

$$CH_3CH_2-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}O + HN\bigcirc \longrightarrow \underset{\text{اينامين}}{CH_3\overset{-}{C}(H)-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}\overset{+}{N}\bigcirc} \xrightarrow{ClCH_2CH=CH_2}$$

$$CH_3\overset{CH_2CH=CH_2}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}\overset{+}{N}\bigcirc\;Cl^- \xrightarrow[HCl]{H_2O} CH_3-\overset{CH-CH=CH_2}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}O + \bigcirc\overset{+}{N}(H)(H)Cl^-$$

مسألة ١٥ – ٧٥ المركبات المرقة فى مواضع مختلفة بالنظائر مثل ^{14}C (المشعة) ، D (ديوتيريوم) ، ^{18}O ، تستخدم فى دراسة ميكانيكية التفاعلات . اقترح تخليقاً ممكناً لكل من المركبات المرقة المذكورة فيما بعد مستخدماً $^{14}CH_3OH$ مصدرا الكربون ^{14}C ، D_2O مصدرا الديوتيريوم ، $H_2{}^{18}O$ مصدراً للأكسجين ^{18}O . ويمكن إعادة استخدام المركب المرقم فى التخليقات الأخرى . استخدم كذلك أى مركبات أخرى غير مرقة . (أ) $CH_3{}^{14}CH_2OH$ ، (ب) $^{14}CH_3CH_2OH$ ، (جـ) $^{14}CH_3CH_2CHO$ ، (د) $C_6H_5{}^{14}CHO$ ، (هـ) $^{14}CD_3CH_2OH$ ، (و) $^{14}CH_3CHDOH$ ، (ز) $CH_3CH^{18}O$.

• (أ) يدل الكحول ١° وفيه ذرة كربون الكربينول مرقة على حدوث تفاعل جرينيارد مع $H_2{}^{14}C{=}O$.

$$^{14}CH_3OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} H_2{}^{14}C{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3MgBr} CH_3{}^{14}CH_2OH$$

(ب) هذه المرة يرقم كاشف جرينيارد بدلا من H_2CO .

$$^{14}CH_3OH \xrightarrow{HBr} {}^{14}CH_3Br \xrightarrow[Et_2O]{Mg} {}^{14}CH_3MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_2O} {}^{14}CH_3CH_2OH$$

(جـ)

$$^{14}CH_3MgBr\ [\text{see }(b)] + H_2C\overset{O}{-}CH_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ether} {}^{14}CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[heat]{Cu} {}^{14}CH_3CH_2CHO$$

(د)

$$^{14}CH_3Br + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{}^{14}CH_3 \xrightarrow[\text{acetic anhydride; }2.\ H_3O^+]{1.\ CrO_3} C_6H_5{}^{14}CHO$$

(هـ)

$$^{14}CH_3CH_2OH\ [\text{from }(b)] \xrightarrow{Cu} {}^{14}CH_3CHO \xrightarrow[OD^-\ (\text{trace})]{D_2O} {}^{14}CD_3CHO$$

(و) أفضل طريقة لإدخال ذرة D على ذرة كربون الكربينول هى اختزال مجموعة $-CHO$ بمادة مختزلة مرقة بالديوتيريوم .

$$^{14}CH_3CHO\ \text{from }(e) + D_2/Pt\ \text{or}\ LiAlD_4 \longrightarrow {}^{14}CH_3CHDOD \xrightarrow{H_2O} {}^{14}CH_3CHDOH$$

ويسهل استبدال ذرة الديوتيريوم D فى OD بزيادة من الماء H_2O .

(ز) أضف CH_3CHO إلى $H_2{}^{18}O$ في وجود آثار من HCl .

$$H_2{}^{18}O + CH_3CHO \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \left[\begin{array}{c} CH_3CH^{18}OH \\ | \\ OH \end{array}\right] \underset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CH^{18}O + H_2O$$

هيدرات

ويمكن للهيدرات نصف المرقة غير الثابتة أن تفقد جزيء من الماء H_2O لتعطى $CH_3CH^{18}O$.

مسألة ١٥ – ٧٦ عولج كلوريد الأيسوبروبيل بثلاثي فنيل فوسفين (Ph_3P) ، ثم بمادة NaOEt ، وعند إضافة CH_3CHO إلى ناتج التفاعل تكون مركب C_5H_{10} . وعند معالجة هذا المركب C_5H_{10} بمركب ثنائي بور ن ، ثم بأكسيد الكروميك CrO_3 تكون كيتون . اذكر الصيغة التركيبية للمركب C_5H_{10} ، ثم اذكر اسم الكيتون .

• التفاعلات المتسلسلة هي :

تكوين الأيليد

$$(CH_3)_2CHCl + Ph_3P \longrightarrow [(CH_3)_2CH\text{—}\overset{+}{P}Ph_3]Cl^- \xrightarrow{NaOEt} (CH_3)_2C\text{=}PPh_3 + EtOH + Na^+Cl^-$$

تفاعل فيتيج

$$(CH_3)_2C\text{=}PPh_3 + CH_3\text{—}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{=}O \longrightarrow (CH_3)_2C\text{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{—}CH_3$$

الأكسدة الهيدروبورونية المضادة لمركونيكوف

$$(CH_3)_2C\text{=}\underset{H}{\underset{|}{C}}\text{—}CH_3 \xrightarrow[2.\ CrO_3]{1.\ BH_3} (CH_3)_2\underset{H}{\underset{|}{C}}\text{—}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{—}CH_3$$ ٣ – مثيل – ٢ – بيوتانون

مسألة ١٥ – ٧٧ يتضمن تفاعل التحليق لروبنسون "Robinson annelation reaction" لتخليق حلقات مندمجة ، إضافة مايكل متبوعة بتكاثف الدول داخل – جزيئي . وضح ذلك مستخدماً السيكلوهكسانون ومثيل فاينيل كيتون $CH_2\text{=}CHCOCH_3$.

OH^-, $-H^+$; OH^- ; $-H_2O$

مسألة ١٥ – ٧٨ كيف تحضر

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CH=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{—}NO_2$$

من مركبات لاحلقية بسيطة

CH(OCH₃)₂ ... 1. H₂/Pt 2. H₃O⁺ ... OH⁻ ... CH₃CH₂NO₂ ... CH=CNO₂ (CH₃)

المجموعة $C(OCH_3)_2$ مجموعة ساحبة للألكترونات ، وهى تنشط الدايينوفيل .

مسألة ١٥ — ٧٩ تابع أكسدة ٢ — بروبانول إلى الأسيتون بطيف الأشعة تحت الحمراء .

• لاحظ اختفاء حزمة امتداد المجموعة O—H عند ٣٦٠٠ سم$^{-1}$ ، وظهور حزمة امتداد المجموعة C=O عند حوالى ١٧٢٠ سم$^{-1}$.

مسألة ١٥ — ٨٠ استنتج تركيب مركب صيغته C_4H_6O وله البيانات الطيفية التالية : (أ) امتصاص الكترونى عند λ_{max} = ٢١٣ nm، ϵ_{max} = ٧١٠٠ ؛ λ'_{max} = ٣٢٠ nm ، ϵ_{max} = ٢٧ . (ب) حزم امتداد فى الأشعة تحت الحمراء من بين حزم أخرى عند ٣٠٠٠ ، ٢٩٠٠ ، ١٦٧٥ (زائدة الشدة) ، ١٦٠٢ سم$^{-1}$. (جـ) إشارة مفردة فى طيف الرنين النووى المغنطيسى عند δ = ٢,١ (ثلاث ذرات هيدروجين) ، وثلاث إشارات ثلاثية كل منها تتكامل لذرة هيدروجين عند δ = ٥,٠ — ٦,٠ .

• تبين الصيغة C_4H_6O درجتين من درجات عدم التشبع ، قد تمثل الكاين أو تركيب من حلقتين ومن رابطة ثنائية C=C ومجموعة C=O .

(أ) λ_{max} عند ٢١٣ nm تنشأ من انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وهى أكثر شدة من λ_{max} عند ٣٢٠ nm التى تنشأ من انتقال $n \rightarrow \pi^*$. وكلا القمتين تمت إزاحتهما نحو أطوال موجية أعلى من المعتاد (١٩٠ ، ٢٨٠ nm على الترتيب) مما يبين وجود مركب كربونيل — الفا ، بيتا — غير مشبع ، ومركزى عدم التشبع هما C=C ، C=O .

(ب) القمم المطاة وروابطها هى ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ ، sp^2C—H ، ٢٩٠٠ سم$^{-1}$ ؛ sp^3C—H ، ١٦٧٥ سم$^{-1}$ ، C=O (محتملة الازدواج مع C=C) ، ١٦٠٢ سم$^{-1}$ ، C=C . وجميعها عبارة عن ذبذبات امتداد . ويدل غياب حزمة عند ٢٧٢٠ سم$^{-1}$ على عدم وجود ذرة هيدروجين مجموعة الألدهيد . والمركب كيتون على الأغلب .

(جـ) الإشارة المفردة عند δ = ٢,١ تنشأ من

—C(=O)—CH₃

وهناك كذلك ثلاثة ذرات هيدروجين فاينيلية غير متكافئة (δ= ٥,٠ — ٦,٠) وهى تزدوج معاً . والمركب هو

H^c, H^b, H^d — C=C — C(=O)—CH_3^a

موضحاً عليه ذرات الهيدروجين غير المتكافئة .

مسألة ١٥ – ٨١ مركب صيغته $C_5H_{10}O$ يعطى حزمة قوية فى طيف الأشعة تحت الحمراء عند حوالى ١٧٠٠ سم$^{-1}$ ، ولاتوجد بطيف الرنين النووى المغنطيسى الخاص به أية قمة عند δ = ٩ – ١٠ . ويظهر بطيف الكتلة قمة الأساس (أكثرها شدة) عند m/e = ٥٧ ، ولاشىء عند m/e = ٤٣ أو m/e = ٧١ . فما هو هذا المركب ؟

• تبين الحزمه القوية فى طيف الأشعة تحت الحمراء عند ١٧٠٠ سم$^{-1}$ وجود مجموعة $C=O$ ، وبذلك تفسر وجود درجة من درجات عدم التشبع . ويعنى غياب إشارة عند δ = ٩٫٠ – ١٠ ، عدم وجود بروتون خاص بمجموعة الألدهيد

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ -C-H \end{matrix}$$

وأن المركب عبارة عن كيتون وليس الدهيدا . وطيف الرنين النووى المغنطيسى هو أفضل طريقة التميز بين الكيتون والألدهيد .

وتدخل مركبات الكربونيل فى تفاعلات التفتيت لتعطى أيونات أسيليوم ثابتة (أنظر مسألة ١٢ – ٣٤ (ه)) .

$$\underset{R'\ (P^+)}{R-\overset{|}{C}=\dot{O}^{+}} \longrightarrow R-C\equiv O^{+} + \cdot R' \quad (\text{or } R'-C\equiv O^{+} + \cdot R)$$

أيون أسيليوم

والكيتونات المحتملة هى .

$$\underset{A}{CH_3CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_2CH_3} \qquad \underset{B}{CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3} \qquad \underset{C}{CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH(CH_3)_2}$$

وقد تعطى كل من مركبات B ، C بعض $CH_3C\equiv O^{+}$ (m/e = ٤٣) ، $C_3H_7C\equiv O^{+}$ (m/e = ٧١) . وهذه القمم غير موجودة فى الطيف ، ولهذا فإن A الذى يتفتت إلى $CH_3CH_2C\equiv O^{+}$ (m/e = ٥٧) هو المركب المطلوب .

مسألة ١٥ – ٨٢ يتفاعل البروبانال مع ١ – بيوتين فى وجود الضوء فوق البنفسجى ليعطى المركب $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$. بين خطوات الميكانيكية الممكنة لهذا التفاعل .

• التفاعل النهائى تضمن إضافة CH_3CH_2CHO to $H_2C=CHCH_2CH_3$

خطوة ١

$$CH_3CH_2\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{uv} CH_3CH_2\dot{C}=O + H\cdot$$

خطوة ٢

$$CH_3CH_2\underset{O}{\underset{\|}{\dot{C}}} + H_2C=CHCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2\dot{C}HCH_2CH_3$$ (أنظر مسألة ٦ – ٤٣)

خطوة ٣

$$CH_3CH_2COCH_2\dot{C}HCH_2CH_3 + CH_3CH_2\overset{H}{C}=O \longrightarrow CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2\dot{C}=O$$

والخطوة ١ هى خطوة الابتداء ، وخطوات ٢ ، ٣ هى خطوات توالى السلسلة .

مسألة ١٥ – ٨٣ فى التحول الكيميائى الحيوى لسكر الجلوكوز (مسألة ٢٥ – ٣) إلى الأيثانول (التخمر الكحولى) تكون إحـدى الخطوات الهامة كما يلى :

$$H_2O_3PCH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_2OPO_3H_2 \xrightarrow{\text{enzyme}} H_2O_3POCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2OH + H\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}CH_2OPO_3H_2$$

فركتوز ١,٦ – ثنائى فوسفات (I) فوسفات ثنائى هيدروكسى أسيتون (II) جليسر الدهيد ٣ – فوسفات (III)

أعد صياغة هذا التفاعل على هيئة تكاثف ألدول عكسى (تكاثف رتروألدول retroaldol condensation)

المركب (I) عبارة عن بيتا – هيدروكسى كيتون . ويؤدى فقد بروتون من ذرة الكربون بيتا $C^{\beta}-OH$ إلى تكوين الألكوكسيد (IV) الذى يدخل فى تفاعل ألدول عكسى بكسر الرابطة $C^{\alpha}-C^{\beta}$

$$H_2O_3PCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\underset{OH}{C^{\alpha}}}-\overset{O^-}{\underset{H}{C^{\beta}}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}CH_2OPO_3H_2 \longrightarrow H_2O_3PCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\underset{OH}{C^{\alpha}}}{:}^- + (III)$$

$$\downarrow (H^+)$$

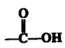
(IV) (II)

الفصل السادس عشر

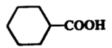
الأحماض الكربوكسيلية

١٦ — ١ مقـــدمة

الأحماض الكربوكسيلية (RCOOH أو ArCOOH) تحتوى على مجموعة الكربوكسيل



وتعتمد الأسماء الشائعة مثل الفورميك (من النمل) والبيوتيريك (من الزبد) على المصادر الطبيعية للحمض . ويتم تعيين مواضع المجموعات المستبدلة بحروف إغريقية α ، β ، γ ، δ ، . . . الخ . وتشتق أسماء بعض هذه الأحماض من حمض الأسيتيك ، ومثال ذلك $(CH_3)_3CCOOH$ ، $C_6H_5CH_2COOH$ وهما حمض ثلاثى مثيل أسيتيك ، وحمض فنيل اسيتيك على الترتيب . وفى بعض الأحيان تعرف باسم الأحماض الكربوكسيلية مثل



ويسمى حمض سيكلوهكسان كربوكسيليك .

وفى نظام IUPAC يرمز للأحماض الكربوكسيلية بالمقطع « oic ويك » الذى يلحق باسم الألكان مع إضافة كلمة حمض مثل CH_3CH_2COOH وهو حمض بروبانويك ، C_6H_5COOH ، وهو حمض بنزويك . وترقم ذرات الكربون بحيث تعطى ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم ١ . وتحتوى الأحماض ثنائية الكربوكسيل على مجموعتى COOH ، وهى تسمى باضافة المقطع « دايويك » وكلمة حمض إلى أطول سلسلة تحتوى على مجموعتى الكربوكسيل .

مسألة ١٦ — ١ أذكر الإسم المشتق وإسم IUPAC للأحماض الكربوكسيلية التالية . لاحظ الأسماء الشائعة . (أ) $CH_3(CH_2)_4COOH$ (حمض كابرويك) ، (ب) $(CH_3)_3CCOOH$ (حـــوض بيفاليك) ، (جـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$ (حمض جاما — مثيل فاليريك) ، (د) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (حمض بيتا — فنيل بروبيونيك) ، (هـ) $(CH_3)_2C(OH)COOH$ (حمض الفا — هيدروكسى إيسوبيوتيريك) ، (و) $HOOC(CH_2)_2COOH$ (حمض سكسينك) (ليس له إسم مشتق) .

• لإيجاد إسم IUPAC أوجد أطول سلسلة من ذرات الكربون بما فيها ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل كما هوموضح فيما بعد بخط أفقى . وللحصول على الإسم المشتق أوجد المجموعات التى ترتبط بذرة الكربون الفا ثم أذكر أسمائها .



(أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2\boxed{CH_2COOH}$

حمض ه – بيوتيل أسيتيك ، حمض هكسانويك (ست ذرات من الكربون فى أطول سلسلة) .

(ب)

$$CH_3-\boxed{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}COOH}$$

حمض ثلاثى مثيل أسيتيك ، حمض ٢و٢ – ثنائى مثيل بروبانويك (ثلاث ذرات من الكربون فى أطول سلسلة) .

(ج)

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2\boxed{CH_2COOH}$$

حمض أيسوبيوتيل أسيتيك ، حمض ٤ – مثيل بنتانويك .

(د)

$$C_6H_5CH_2\boxed{CH_2COOH}$$

حمض بنزيل اسيتيك ، حمض ٣ – فنيل بروبانويك .

(ه)

$$CH_3\boxed{\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}COOH}$$

حمض ثنائى مثيل هيدروكسى أسيتيك ، حمض ٢ – هيدروكسى – ٢ – مثيل بروبانويك .

(و)

$$HOOCCH_2CH_2COOH$$

حمض ١و٤ – بيوتان دايويك .

مسألة ١٦ – ٢ كيف تسمى الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية الآتية .

(أ) حلقة بنزين عليها COOH و NO_2 (بارا) (ب) حلقة بنزين عليها COOH و Br و Br (ج) حلقة بنزين عليها COOH و CHO (د) حلقة بنزين عليها COOH و CH_3

• (أ) حمض بارا – نترو بنزويك ، (ب) حمض ٣و٥ – ثنائى برومو بنزويك ، (ج) حمض ميتا – فورميل بنزويك (COOH لها أولوية على مجموعة CHO ، ولهذا يعرف هذا المركب كحمض وليس كالدهيد) ، (د) حمض أورثو – مثيل بنزويك ، والإسم الأكثر شيوعاً حمض أورثو – طولويك (من الطولوين) .

مسألة ١٦ – ٣ فسر الخواص الطبيعية للأحماض الكربوكسيلية التالية . (أ) الأحماض الكربوكسيلية التى تحتوى على خمس ذرات من الكربون أو أقل ، هى التى تذوب فقط فى الماء ، (ب) حمض اسيتيك فى حالته البخارية له كتلة جزيئية نسبية ١٢٠ .

• (أ) يذوب الحمض RCOOH لأن ذرة الهيدروجين فى مجموعة الكربوكسيل تستطيع أن تكون رابطة هيدروجينية مع الماء . والجزء R غير قطبى وكاره الماء ، ويزداد هذا الأثر كلما كبرت R (فوق خمس ذرات من الكربون) . (ب) يكون حمض أسيتيك فى حالته النموذجية رابطة هيدروجينية بين – جزيئية بين كل جزيئين .

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\text{---}HO \searrow\\ \searrow OH\text{---}O \nearrow\end{matrix}C-CH_3$$

١٦ — ٢ تحضير الأحماض الكربوكسيلية

١ — أكسدة الكحولات ١° والألدهيدات والأرينات :

$$R\text{—}CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} RCHO \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

$$C_6H_5CHR_2 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} C_6H_5COOH$$

٢ — كاشف جرينيارد وثانى أكسيد الكربون :

$$\ddot{R}\text{—}MgX + O{=}C{=}\ddot{O} \longrightarrow R\text{—}\underset{^{-}O(MgX)^+}{C}{=}O \xrightarrow[H_2O]{HX} R\text{—}\underset{OH}{C}{=}O + Mg^{2+} + 2X^-$$

ملح كربوكسيلات

٣ — التحلل المائى للنتريلات :

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH + NH_4^+$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow[OH^-]{H_2O} RCOO^- + NH_3 \xrightarrow{H^+} RCOOH + NH_4^+$$

مسألة ١٦ — ٤ كيف تحضر الأحماض التالية من هاليدات الألكيل أو من ثنائى الهاليدات التى تحتوى على عدد أقل من ذرات الكربون (أ) $C_6H_5CH_2COOH$ ، (ب) $(CH_3)_3CCOOH$ ، (جـ) $HOCH_2CH_2CH_2COOH$ (د) $HOOCCH_2CH_2COOH$ (حمض سكسينك) .

• استبدل $COOH$ بمجموعة X لإيجاد هاليد الألكيل اللازم . والطريقتان المستخدمتان فى تحويل RX إلى الحمض $RCOOH$ هما :

$$RX\,(1°, 2°, \text{or } 3°) \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} RCOOH \xleftarrow{H_3O^+} RCN \xleftarrow{CN^-} RX\,(1°)$$

(أ) يمكن استخدام أى من الطريقتين مبتدئين بالمركب $C_6H_5CH_2Br$ (1RX°) .

(ب) بالنسبة إلى $(CH_3)_3C\text{—}Br$ وهو ٣° ، لا يمكن استخدام CN^- لأن تفاعل الإزالة سيحدث بدلا من تفاعل الاستبدال .

(جـ) $HOCH_2CH_2CH_2Br$ يحتوى على ذرة هيدروجين حمضية $(O\text{—}H)$ ، ولهذا لا يمكن استخدام تفاعل جرينيارد .

(د) $BrCH_2CH_2Br$ يدخل فى تفاعل نزع الهالوجين مع المغنسيوم ليعطى الكين .

$$BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{CN^-} N{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}N \xrightarrow{H^+} \text{الناتج}$$

٤ — تخليق استر المالونيك للأحماض RCH_2COOH ، $R_2CHCOOH$ ، $RR'CHCOOH$

خطوة ١: يتكون كربانيون

$$EtOOC\text{—}CH_2\text{—}COOEt + \overset{+}{Na}\overset{-}{O}Et \longrightarrow [EtOOC\text{—}\overset{-}{C}H\text{—}COOEt]Na^+ + EtOH$$

استر المالونيك
(ثنائى إثيل مالونات)

or

$$C_2H_5O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{=}\underset{H}{C}{=}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}OC_2H_5$$

كربانيون ثابت

خطوة ٢ تتم ألكلة الكربانيون بتفاعل S_N2

$$[EtOOC—\bar{C}H—COOEt]Na^+ + R{:}X \longrightarrow EtOOC—\underset{}{\overset{R}{C}}H—COOEt + Na^+X^-$$

وبالنسبة لأحماض ثنائي الكيل أسيتيك ، يتم استبدال ذرة الهيدروجين التالية المرتبطة بذرة الكربون – الفا بالمثل بمجموعة R أخرى أو بمجموعة 'R مختلفة .

$$EtOOC—\underset{R}{C}H—COOEt \xrightarrow{Na\overset{+}{O}Et} [EtOOC—\bar{C}R—COOEt]Na^+ \xrightarrow{R'X} EtOOC—\underset{R}{\overset{R'}{C}}—COOEt + {:}X^-$$

خطوة ٣ يعطي التحلل المائي لأستر مالونيك المستبدل ، حمض المالونيك الذي يدخل في تفاعل إزالة الكربوكسيل (فقد CO_2) ليعطي حمض أسيتيك المستبدل .

$$EtOOC—\underset{R}{C}H—COOEt \xrightarrow[\substack{1.\ OH^-\\2.\ H_3O^+}]{hydrolysis} HOOC\underset{R}{C}HCOOH \xrightarrow[heat]{-CO_2} RCH_2COOH$$

$$EtOOC—\underset{R}{\overset{R'}{C}}—COOEt \xrightarrow{hydrolysis} HOOC—\underset{R}{\overset{R'}{C}}—COOH \xrightarrow[heat]{-CO_2} R'—\underset{R}{C}H—COOH$$

مسألة ١٦ – ٥ استخدم استر مالونيك لتحضير (أ) حمض ٢ – إثيل بيوتانويك . (ب) حمض ٣ – مثيل بيوتانويك . (جـ) حمض ٢ – مثيل بيوتانويك ، (د) حمض ثلاثي مثيل أسيتيك .

• يتم إدخال مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون – الفا بواسطة هاليد الألكيل .

(أ) بالنسبة لحمض ٢ – إثيل بيوتانويك .

$$(CH_3CH_2)—\underset{(CH_2CH_3)}{C}HCOOH$$

المجموعتان R داخل الدائرة هما $—CH_2CH_3$. وبذلك فإن كل ذرة هيدروجين – الفا يتم استبدالها بالتتابع بمجموعة إثيل $(R{=}R'{=}Et)$ باستخدام CH_3CH_2Br .

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + Na^+OC_2H_5^- \longrightarrow C_2H_5OH + [\bar{C}H(COOC_2H_5)_2] \xrightarrow[-Br^-]{+C_2H_5Br}$$

$$\boxed{C_2H_5}CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[alcohol]{NaOEt} \boxed{C_2H_5}\bar{C}(COOC_2H_5)_2Na^+ \xrightarrow{EtBr} \boxed{(C_2H_5)_2}C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[heat]{aq.\ OH^-}$$

$$\boxed{(C_2H_5)_2}C(COO^-)_2 \xrightarrow{H_3O^+} \boxed{(C_2H_5)_2}C(COOH)_2 \xrightarrow{heat} \boxed{(C_2H_5)_2}CHCOOH + CO_2$$

(ب) يلزم $(CH_3)_2CH—Br$ فقط لإجراء الألكلة الأحادية (انظر الناتج الموضح فيما بعد) .

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ i\text{-}PrBr]{1.\ NaOEt} \boxed{CH_3—\overset{CH_3}{C}H}—CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[heat]{aq.\ OH^-}$$

$$\boxed{CH_3—\overset{CH_3}{C}H}—CH(COO^-)_2 \xrightarrow{H_3O^+} \boxed{CH_3—\overset{CH_3}{C}H}—CH(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{heat} \boxed{CH_3—\overset{CH_3}{C}H}—CH_2COOH$$

(جـ) الحصول على

$$\boxed{CH_3CH_2}\underset{\boxed{CH_3}}{CH}COOH$$

تتم الألكلة الثنائية على خطوتين مع CH_3I ، CH_3CH_2Br . ويتم إدخال المجموعة الأكبر أولاً لتقليل من الإعاقة الفراغية فى خطوة الألكلة الثانية .

$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ EtBr]{1.\ OEt^-} \boxed{CH_3CH_2}CH(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ CH_3I]{1.\ OEt^-}$$

$$\boxed{CH_3CH_2}\underset{\boxed{CH_3}}{C}—(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+,\ heat]{1.\ OH^-} \boxed{CH_3CH_2}\underset{\boxed{CH_3}}{CH}COOH$$

(د) لا يمكن تحضير أحماض ثلاثى الكيل أسيتيك من استر المالونيك . والناتج المتكون من استر المالونيك يجب أن تكون به ذرة هيدروجين — الفا واحدة على الأقل ، وهى تحل محل مجموعة الكربوكسيل المفقودة .

مسألة ١٦ – ٦ كيف تحضر حمض الكيل سكسنيك .

$$Ⓡ—\underset{CH_2—COOH}{CH}—COOH$$

• أحماض الكيل سكسنيك عبارة عن أحماض أسيتيك ثنائية الاستبدال كما هو موضح أعلاه . ادخل مجموعة الألكيل بواسطة RX ثم بواسطة $BrCH_2COOC_2H_5$ لتعطى

$$R—\underset{CH_2COOC_2H_5}{C}(COOC_2H_5)_2$$

وعند التحلل المائى لهذا الاستر ثم تحميضه ، يتكون حمض ثلاثى الكربوكسيل الذى يفقد CO_2 عند تسخينه من إحدى مجموعات الكربوكسيل التوأمية ، معطياً حمض الكيل سكسنيك .

$$R—\underset{CH_2COOC_2H_5}{C}(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1\ \ NaOH} R—\underset{CH_2COOH}{C}(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{heat} R—\underset{CH_2—COOH}{CH}—COOH$$

١٦ — ٣ تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

ذرة هيدروجين COOH حمضية

$$\underset{Acid_1}{RCOOH} + \underset{Base_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{Base_1}{RCOO^-} + \underset{Acid_2}{H_3O^+} \qquad pK_a \approx 5$$

وتكون الأحماض RCOOH مع القواعد أملاح الكربوكسيلات ، وعندما تكون R مجموعة كبيرة تسمى هذه الأملاح صابوناً

$$RCOOH + KOH \longrightarrow RCOO^-K^+ + H_2O$$

$$2RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

مسألة ١٦ – ٧ استخدم مفهوم لا مركزية الشحنة بواسطة ارتباط π الممتد (الرنين ؛ مسألة ٣ – ٢٢ ، ٣ – ٢٥) لتفسير السبب فى أن RCOOH $(pK_a \approx 5)$ أكثر حمضية من ROH $(pK_a \approx 15)$.

• من الأفضل دائماً أن نفسر القوة النسبية للأحماض على ضوء الثبات النسبى لقواعدها القرينة . والقاعدة الأضعف (الأكثر ثباتاً) يكون حمضها هو الأقوى . ونظراً لأن الكثافة الألكترونية فى $RCOO^-$ تنتشر على ذرتى الأكسجين

$$R-C(=O)O^- \longleftrightarrow R-C(O^-)=O \quad or \quad \left[R-C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^-$$

فإن $RCOO^-$ يعتبر أكثر ثباتاً وأضعف قاعدة من RO^- الذى تبقى شحنته مركزية على ذرة أكسجين واحدة .

مسألة ١٦ — ٨ استخدم التأثير الإزاحى (ص ٤٩) لتفسير أوجه الخلاف فى حمضية ما يلى :

(أ) $ClCH_2COOH > CH_3COOH$ (ب) $FCH_2COOH > ClCH_2COOH$

(جـ) $ClCH_2COOH > ClCH_2CH_2COOH$ (د) $Me_3CCH_2COOH > Me_3SiCH_2COOH$

(هـ) $Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$

• (أ) الكلور عنصر سالب الكهربية مثل كل الهالوجينات ، ولهذا فهو يفرض تأثيراً إزاحياً ساحباً للألكترونات يساعد على انتشار الكثافة الألكترونية بعيداً عن ذرات الأكسجين فى $—COO^-$. وبناءاً على ذلك فإن الأنيون

$$\left[Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^-$$

يصبح قاعدة أضعف من $CH_3CO_2^-$ ، ويكون $ClCH_2COOH$ هو الحمض الأقوى .

(ب) الفلور أكثر سالبية من الكلور ، وهو يسحب الكثافة الألكترونية من ذرات أكسجين مجموعة COO^- بصورة أكبر تأثيراً ، ولهذا تكون $FCH_2CO_2^-$ قاعدة أضعف من $ClCH_2CO_2^-$.

(جـ) يقل التأثير الإزاحى كلما زاد عدد ذرات الكربون التى تفصل بين ذرة الكلور وبين ذرات الأكسجين ، وتكون $ClCH_2CO_2^-$ قاعدة أضعف من $ClCH_2CH_3CO_2^-$.

(د) السليكون عنصر موجب أكثر من الكربون ، ولهذا يكون له تأثير إزاحى مانح للألكترونات

$$\left[Me_3Si \rightarrow CH_2 \rightarrow C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^-$$

مما يساعد على زيادة الكثافة الألكترونية على ذرات الأكسجين ، ولهذا يكون $Me_3SiCH_2CO_2^-$ قاعدة أقوى من $Me_3CCH_2CO_2^-$ ، ويكون Me_3CCH_2COOH أكثر حمضية .

(هـ) ذرتان من الكلور أكثر سحبا للألكترونات من ذرة واحدة ، Cl_2CHCOO^- هى القاعدة الأضعف ، $Cl_2CHCOOH$ هو الحمض الأقوى .

مسألة ١٦ — ٩ ثابت التأين لكل من حمض البنزويك وحمض بارا — نترو بنزويك وحمض بارا — هيدروكسى بنزويك هو : ٦,٣ × ١٠⁻٥ ، ٤٠ × ١٠⁻٥ ، ٢,٩ × ١٠⁻٥ على الترتيب . فسر ذلك .

• العوامل التى تسبب انتشار الشحنة تزيد من الحمضية ، وينتج عن رنين مجموعة النترو NO_2 شحنة موجبة على ذرة الكربون فى موضع بارا التى ترتبط به مجموعة COO^- ، وهذا يتسبب فى انتشار الشحنة السالبة الموجودة على مجموعة $—COO^-$

مجموعة الهيدروكسي OH مجموعة طاردة للألكترونات ، بواسطة الرنين ، وهي تساعد بذلك على تركيز الشحنة السالبة على ذرة الكربون بارا التي ترتبط بها مجموعة COO^- . ويؤدي هذا إلى زيادة قاعدية الأنيون ، ويقلل من حمضية الحمض القرين .

مسألة ١٦ ــ ١٠ اشرح لماذا كانت الأحماض عالية التفرع مثل

$$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)(C(CH_3)_3)—COOH$$

أقل حمضية من الأحماض غير المتفرعة .

• يتم عزل مجموعة ص ١٩٢ في الحمض المتفرع عن جزيئات المذيب ، وبهذا لايمكن تثبيتها بالتذوب بصورة جيدة كما في حالة أنيون الأسيتات .

مسألة ١٦ ــ ١١ بالرغم من أن حمض بارا ــ هيدروكسي بنزويك أقل حمضية من حمض البنزويك ، فإن حمض الساليسليك (أورثو ــ هيدروكسي بنزويك) ($K_a = 1.05 \times 10^{-3}$) أكثر حمضية من حمض البنزويك بحوالي خمس عشر مرة . فسر ذلك .

• ترجع الزيادة في الحمضية جزئياً إلى وجود رابطة هيدروجينية مؤثرة في القاعدة القرينة مما يقلل من قاعديتها .

مسألة ١٦ ــ ١٢ قيمة K_2 لحمض الفيوماريك (ترانس ــ بيوتين دايويك) أكبر منها في حالة حمض الماليك وهو أيسومر السس . فسر ذلك بواسطة الرابطة الهيدرجينية .

• كل من الحمضين ثنائي الكربوكسيليك به ذرتا هيدروجين قابلتان للتأين . والخطوة الهامة هي الخطوة الثانية للتأين .

أنيون الفيومارات الأحادي (لاتوجد رابطة هيدروجينية) أكثر حمضية من أنيون الماليات الأحادي (رابطة هيدروجينية)

وبما أن ذرة الهيدروجين الثانية القابلة للتأين فى الماليات تشارك فى تكوين الرابطة الهيدروجينية ، فإن قدراً أكبر من الطاقة يلزم لإزالة هذه الذرة لأنه يلزم كسر الرابطة الهيدروجينية . وعلى هذا الأساس يكون أنيون الماليات الأحادى هو الحمض الأضعف .

وبصفة عامة ، يكون للرابطة الهيدروجينية التى تتضمن ذرة الهيدروجين الحمضية أثر فى إضعاف الحمض ، كما يكون للرابطة الهيدروجينية فى القاعدة القرينة أثر فى تقوية الحمض .

مجموعة الهيدروكسيل OH فى COOH يمكن استبدالها

استبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة أخرى G يعطى مشتق حمض الكربوكسيليك

$$R-\underset{\underset{G}{|}}{C}=O$$

١ – تكوين كلوريد أسيل OH→Cl (RCOCl)

(للاطلاع على مجموعة الأسيل ، انظر مسألة ١٦ – ٢٢)

$$3\,R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,R-COCl + H_3PO_3 \quad \text{(OH replaced)}$$

$$R-COOH + PCl_5 \longrightarrow R-COCl + HCl(g) + POCl_3$$

$$R-COOH + \underset{\text{كلوريد ثيونيل}}{SOCl_2} \longrightarrow R-COCl + HCl(g) + SO_2$$

ويعتبر التفاعل مع $SOCl_2$ أكثر يسراً نظراً لأن ناتجى التفاعل الغازيين SO_2 ، HCl . يسهل فصلهما عن RCOCl .

٢ – تكوين الأستر OH → OR′(RCOOR′) (مسألة ٣ – ١٣) .

$$R-COOH + R'OH \xrightarrow[\text{reflux}]{H_2SO_4} R-COOR' + H_2O$$

٣ – تكوين الأميد $OH \rightarrow NH_2(RCONH_2)$

$$\underset{\text{حمض}}{R-COOH} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ملح أمونيوم}}{R-COO^-NH_4^+} \xrightarrow{\text{heat}} R-CONH_2 + H_2O$$

مسألة ١٦ – ١٣ استخدم الأيثانول فى تحضير أسيتات الأثيل $CH_3COOC_2H_5$ ، وهى مذيب تجارى هام .

• أسيتات الأثيل هى أستر حمض الأسيتيك مع الأيثانول ، ويؤكسد الكحول الأثيل إلى CH_3COOH ،

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{MnO_4^-,\,H^+} CH_3COOH$$

ثم يسخن الأيثانول وحمض أسيتيك معاً تحت مكثف راد فى وجود حمض الكبريتيك المركز .

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \underset{\text{heat}}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

وعند إضافة البنزين وآثار من الحمض ، يدفع التفاعل العكسى إلى الكمال بتقطير الماء على هيئة أزيوتروب (مسألة ١٣ – ٤٨)

مسألة ١٦ – ١٤ استخدم $CH_3CH_2CH_2OH$ ، $H_2C(COOC_2H_5)_2$ فقط كمواد عضوية لتخليق فاليراميد $CH_3CH_2CH_2CH_2CONH_2$.

• بما أن حمض فاليريك هو حمض ع – بروبيل أسيتيك

$$\boxed{CH_3CH_2CH_2}-CH_2COOH$$

فيستخدم $CH_3CH_2CH_2Br$ في الكلة استر المالونيك

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2-Br$$
$$+$$
$$H_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ EtOH]{1.\ NaOEt} [:\bar{C}H(COOC_2H_5)_2] \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+,\Delta]{1.\ OH^-}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3(CH_2)_3COO^-NH_4^+ \xrightarrow{\Delta} CH_3(CH_2)_3CONH_2$$

اختزال مجموعة $C{=}O$ في مجموعة $COOH$ $(RCOOH \rightarrow RCH_2OH)$

أفضل طريقة لاختزال الأحماض إلى الكحولات بواسطة $LiAlH_4$

$$RCOOH \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4\,(ether)} RCH_2OH$$

مسألة ١٦ – ١٥ كيف تحضر ع – هكسيل كلوريد من استر حمض ع – بيوتيل مالونيك ؟

• يتحلل استر ع – بيوتيل مالونيك في وجود القاعدة ويفقد مجموعة الكربوكسيل متحولا إلى حمض هكسانويك

$$n\text{-}C_4H_9CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H^+,\Delta]{1.\ OH^-} n\text{-}C_4H_9CH_2COOH$$

ويحتوى هذا الحمض و ع– هكسيل كلوريد على نفس العدد من ذرات الكربون

$$n\text{-}C_4H_9CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} n\text{-}C_5H_{11}CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} n\text{-}C_6H_{13}Cl$$

هلجنة هيدروجين – الفا . تفاعل هيل – فولهارد زيلينسكى HELL-VOLHARD-ZELINSKY (HVZ) REACTION

يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين – الفا ، بذرة كلور أو بروم بمعاملة الحمض بالكلور أو بالبروم مع استخدام الفوسفور كعامل حافز .

$$RCH_2COOH \xrightarrow{X_2/P} \underset{\displaystyle X}{RCHCOOH} \xrightarrow{X_2/P} RCX_2COOH \quad (X = Cl, Br)$$

وتتفاعل أحماض الفا – الهالوجينية مثل هاليدات الألكيل النشيطة ، وهى تعتبر مواد ابتدائية مناسبة لتحضير أحماض أخرى مستبدلة فى موضع – الفا بالاستبدال النيوكليوفيلى لانيون هاليد .

$$X^- + \underset{\displaystyle OH}{R-CH-COOH} \xleftarrow[2.\ H^+]{1.\ NaOH} \boxed{\underset{\displaystyle X}{R-CH-COOH}} \xrightarrow[-H^+,X^-]{NH_3} \underset{\displaystyle NH_3^+}{R-CH-COO^-}$$

حمض الفا – هيدروكسيل   حمض الفا – أمينى

ويؤدى تسخين حمض الفا – الهالوجينى مع KOH الكحولية إلى تكوين أحماض الفا ، بيتا غير المشبعة ، وذلك عندما يشتمل الجزىء على ذرة هيدروجين فى موضع بيتا .

$$R-CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{alc.\ KOH} R-CH{=}CH-COO^-K^+ \xrightarrow{H^+} R-CH{=}CH-COOH$$

ملح حمض الفا ، بيتا غير المشبع

مسألة ١٦ – ١٦ كيف تحضر حمض مالونيك (حمض بروبان دايويك ، $HOOCCH_2COOH$) من CH_3COOH

• يحول حمض أسيتيك أولا إلى $ClCH_2COOH$ ، ثم يحول الحمض إلى ملحه لمنع تكون HCN الشديد السمية عند استبدال Cl بواسطة CN . ويتم تحليل مجموعة $C\equiv N$ مائياً بعناية بواسطة حمض لتلافى إزالة مجموعة الكربوكسيل .

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2/P} Cl-CH_2COOH \xrightarrow{NaOH} Cl-CH_2COONa \xrightarrow{CN^-}$$

حمض كلورو أسيتيك — كلورو أسيتات الصوديوم

$$N{\equiv}C-CH_2COONa \xrightarrow{H_3O^+} HOOC-CH_2-COOH + NH_4^+$$

سيانو اسيتات الصوديوم

تفاعل مجموعة الكربوكسيل . إزالة مجموعة الكربوكسيل $(ArCOOH \rightarrow ArH)$

$$ArCOOH \xrightarrow{soda\ lime} ArH \quad (\text{ناتج ضئيل})$$

تفاعلات الحلقة فى الأحماض الأروماتية الكربوكسيلية

توجه مجموعة الكربوكسيل COOH الساحبة للألكترونات إلى موضع الميتا ، وهى تقلل من النشاط أثناء الاستبدال الألكتروفيلى .

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4} m\text{-}O_2N-C_6H_4-COOH$$

١٦ — ٤ موجز كيمياء الأحماض الكربوكسيلية

التحضير

1. ١ – الأكسدة

$RCH_2CH_2OH + Cr_2O_7^{2-}$ or MnO_4^-, H^+

$RCH_2CH{=}O + Ag(NH_3)_2^+$

$RCH_2COCH_3 + NaOX$

٢ – جرينيارد

$RCH_2MgX + CO_2$, then $H^+ \longrightarrow RCH_2COOH$

٣ – التحلل المائى

$RCH_2-CN + 2HOH$

$RCH_2-CO-NH_2 + HOH$

$RCH_2COOR' + HOH$

$(RCH_2CO)_2O + HOH$

$RCH_2-CO-X + HOH$

$RCH_2-CCl_3 + 3HOH$

(جميعها تعطى RCH_2COOH)

الخواص

1. ١ – ذرة الهيدروجين الحمضية فى $-COOH$

$+ HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + RCH_2COO^-$

٢ – مجموعة هيدروكسيل $-COOH$

$+ PCl_5, SOCl_2 \longrightarrow RCH_2-CO-Cl$

$+ R'OH \xrightarrow{HX} RCH_2COOR'$

$+ NH_3 \longrightarrow RCH_2COO^-NH_4^+ \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} RCH_2CONH_2$

٣ – مجموعة كربونيل $-COOH$

$+ 1.\ LiAlH_4,\ 2.\ HOH \longrightarrow RCH_2CH_2OH$

$+ heat \xrightarrow{MnO} RCH_2-CO-CH_2R$

٤ – ذرات الهيدروجين – الفا α C

$+ X_2 \xrightarrow{P} RCHXCOOH \xrightarrow{X_2/P} RCX_2COOH$

٥ – مجموعة $-COOH$

$+ NaOH \xrightarrow{CaO} RCH_3$

١٦ – ٥ الكشف التحليلي على الأحماض الكربوكسيلية

التفاعلات الكيميائية :

تذوب الأحماض الكربوكسيلية فى كربونات الصوديوم مع تصاعد CO_2 . ويمكن تعيين الكتلة المولارية للأحماض الكربوكسيلية بالمعايرة مع قاعدة قياسية . إذا كانت ٤٠ سم ٣ (٠٫٠٤٠ dm^3) من محلول KOH المائى وتركيزه ١٫٠ مول dm^{-3} (١٫٠ مولار) تعادل ٥٫٠ جم من حمض ، فإن الكمية المستهلكة من KOH تكون (١٫٠ مول dm^{-3}) (٠٫٠٤٠ dm^3) أو ٠٫٠٠٤٠ مول . وإذا كان الحمض أحادى الكربوكسيليك فإنه يتفاعل مع KOH بنسبة ١ : ١ مولار ، ويتعادل بذلك ٠٫٠٠٤٠ مول من الحمض وهى تمثل كذلك ٥٫٠ جم . والكتلة المولارية لحمض هى :

$$\frac{٠٫٥}{٠٫٠٠٤٠} = ١٢٥ \text{ جم مول}^{-1}$$

وإذا كان الحمض ثنائى القاعدية ، فإنه يتفاعل مع KOH بنسبة مولارية ٢ : ١ ، وتكون كتلته المولارية ١٢٥×٢ = ٢٥ جم مول $^{-1}$.

الطرق الطيفية :

١ – الأشعة تحت الحمراء :

لمجموعة الكربوكسيل COOH امتداد O—H قوى عند ٢٥٠٠ – ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ فى الأحماض الدايميرية التى توجد بها رابطة هيدروجينية ، وكذلك امتصاص C=O عند ١٧٠٠ – ١٧٢٥ سم$^{-1}$ للأحماض الأليفاتية ، ١٦٧٠ – ١٧٠٠ سم$^{-1}$ للأحماض الأروماتية .

٢ – الرنين النووى المغنطيسى :

ذرة الهيدروجين فى مجموعة COOH تكون غير مستورة تماماً ، وهى تمتص فى المجال المنخفض عند δ = ١٠٫٥ – ١٢ ppm .

٣ – طيف الكتلة :

تتكسر الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها إلى كاتيونات أسيليوم وشقوق حرة .

$$R-\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{-e^-} R-\overset{\cdot\ddot{O}^+}{\overset{\|}{C}}\!\!\nmid\! OH \longrightarrow R-\overset{\ddot{O}^+}{\overset{|||}{C}} + \cdot OH$$

والأحماض الكربوكسيلية ، مثل المركبات الكربونيلية الأخرى ، تدخل فى كسر – بيتا وانتقال هيدروجين – جاما

$$RCH(H)-CH_2-CH_2-C(=\ddot{O})-OH \xrightarrow{-e^-} R\overset{\gamma}{C}H(H)-\underset{\beta}{C}H_2 \nmid \underset{\alpha}{C}H_2-C(=\overset{+\cdot}{\ddot{O}})-OH \longrightarrow RCH=CH_2 + \left[HO^{\cdot}-C(-OH)=CH_2^{\cdot}\right]$$

مسـائل إضـافية

مسألة ١٦ — ١٧ اشرح التأثير الألكترونى لمجموعة الفنيل C_6H_5 على الحمضية ، إذا كانت قوة الأحماض C_6H_5COOH ، $HCOOH$ هي ٦٫٣ × ١٠ $^{-5}$ ، ١٫٧ × ١٫٠ $^{-4}$ على الترتيب .

• تبين الحمضية الضعيفة لحمض البنزويك C_6H_5COOH أن تأثير الرنين الطارد للألكترونات لمجموعة الفنيل C_6H_5 يتفوق على تأثيرها الإزاحى الجاذب للألكترونات .

مسألة ١٦ — ١٨ اذكر خطوات تحضير الجلايسين $H_2NCH_2COOH\ (H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-)$, من الكحول الأثيل CH_3CH_2OH

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{MnO_4^-, H^+} CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2/P} ClCH_2COOH \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2COOH(H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-)$$

مسألة ١٦ — ١٩ كيف تحضر حمض ٣ — فنيل بروبيونيك من استر المالونيك ، $C_6H_5CH_2Br$.

•

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ C_6H_5CH_2Br]{1.\ NaOEt} [C_6H_5CH_2]CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+, \Delta]{1.\ OH^-}$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COOH \xrightarrow{Br_2/P} C_6H_5CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}H—COOH \xrightarrow{alc.\ KOH} C_6H_5CH{=}CH—COOH$$

حمض سيناميك

مسألة ١٦— ٢٠ استخدم الأيثانول كمادة عضوية وحيدة فى تحضير (أ) $HOCH_2COOH$ ، (ب) $CH_3CHOHCOOH$.

• (أ) يحتوى كل من الحمض والكحول على نفس العدد من ذرات الكربون

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2/P} CH_2ClCOOH \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ OH^-} HOCH_2COOH$$

(ب) يحتوى الحمض هنا على ذرة كربون أكثر مما فى الكحول . ويلزم زيادة عدد ذرات الكربون بذرة واحدة قبل إدخال مجموعة OH .

$$C_2H_5OH \xrightarrow{PCl_3} C_2H_5Cl \xrightarrow{KCN} C_2H_5CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[part\ (a)]{as\ in} CH_3CHOHCOOH$$

مسألة ١٦ — ٢١ اذكر أسماء المركبات التالية :

(أ)
$$CH_3CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}—COOH$$

(ب)
$$CH_3CH{=}CH—CH{=}CH—COOH$$

(جـ)
$$CH_3—\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}—CH_2—COOH$$

(د)
$$CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{C}HCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H—COOH$$

• (أ) حمض ثنائى مثيل أثيل اسيتيك ، حمض ٢,٢ — ثنائى مثيل بيوتانويك ؛ (ب) حمض ٢,٤ — هكسادايينويك (حمض سوربيك) ؛ (جـ) حمض ٣,٤ — ثنائى مثيل بنتانويك ، حمض بيتا ، جاما ثنائى مثيل فاليريك ، (د) حمض ٤ — أثيل — ٢ — مثيل أوكتانويك .

مسألة ١٦ – ٢٢ ما الذى يقصد بالمصطلح « أسيلة » ؟

• إزالة مجموعة OH من RCOOH يترك مجموعة الأسيل

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

والأسيلة عبارة عن استبدال ذرة هيدروجين بمجموعة RCO أو ArCO .

مسألة ١٦ – ٢٣ عند تفاعل الكحول مع حمض كربوكسيل ، تظهر ذرة الأكسجين ^{18}O الناجمة عن $R^{18}OH$ فى الأسترة وليس فى الماء . قدم ميكانيكية تتمشى مع هذه النتيجة .

• يجب أن ترتبط ذرة أكسجين الكحول ROH مع ذرة الكربون فى مجموعة الكربوكسيل COOH— . أما مجموعة الهيدروكسيل القادمة من مجموعة الكربوكسيل فتخرج على صورة الماء . يقدم الحافز الحمضى بروتونا إلى ذرة الأكسجين فى مجموعة C=O ليعجل بالهجوم النيوكلوفيل بواسطة ROH .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H^+} R-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{R'^{18}OH} R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\underset{R'}{|}}{\underset{^{18}\overset{+}{O}H}{|}}{C}}}-OH \longrightarrow R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\underset{R'}{|}}{\underset{^{18}O}{|}}{C}}}-\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-^{18}O-R' + H_3O^+$$

مسألة ١٦ – ٢٤ عند أسترة الكحولات النشيطة مثل $CH_2{=}CH\,CH_2{}^{18}OH$ فى وجود أحد الأحماض ، يتكون قليلا من $H_2{}^{18}O$. فسر ذلك .

• يدخل الكحول الأليل المضاف إليه البروتون ، فى تفاعل استبدال من نوع S_N1 .

$$CH_2{=}CHCH_2{}^{18}OH \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CHCH_2-{}^{18}\overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}H \xrightarrow{S_N1} H_2{}^{18}O + CH_2{=}CH\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_2{=}CH\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[-H^+]{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH{=}CH_2$$

مسألة ١٦ – ٢٥ استخدم اختباراً بسيطاً وسريعاً يمكن إجراؤه فى أنبوبة اختبار التميز بين الهكسان والهكسانول وحمض هكسانويك .

• حمض هكسانويك فقط هو الذى يطلق CO_2 من محلول كربونات الصوديوم المائى ، ويتفاعل الصوديوم مع الهكسانول مطلقاً الهيدروجين ، أما الهكسان فهو خامل .

مسألة ١٦ – ٢٦ كيف تحضر حمض ٢ – مثيل بيوتانويك من ٢ – بيوتانول ؟

• يجب أن تحتوى المادة الابتدائية لتحضير الحمض على ذرة هالوجين فى موقع مجموعة الكربوكسيل COOH— ، ويتم تحويل ٢ – بيوتانول إلى مركب البيوتان المهلجن المطلوب .

$$CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}}-CH_3 \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[ether]{Mg} CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{MgCl}{|}}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}}-CH_3$$

ولاتستخدم طريقة التريل ، لأن ٢ — كلوروبيوتان ، وهو هاليد ٢° ، قد يدخل في تفاعل نزع هاليد الهيدروجين (نزع الحمض الهالوجيني) .

مسألة ١٦ — ٢٧ قارن بين النواتج التي تتكون عند تسخين الأحماض ثنائية الكربوكسيل التالية (أ) حمض أوكساليك ، (ب) حمض مالونيك ، (جـ) حمض سكسنيك ، (د) حمض جلوتاريك (حمض ١و٥ — بنتان دايويك) ، (هـ) حمض طويل السلسلة $HOOC(CH_2)_nCOOH$. والأحماض (جـ) ، (د) ، (هـ) تدخل في تفاعل نزع الماء .

• (أ) إزالة مجموعة الكربوكسيل : $HOOC{-}COOH \xrightarrow{heat} CO_2 + H{-}COOH \longrightarrow CO + H_2O$

(ب) إزالة مجموعة الكربوكسيل : $HOOC{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{heat} CO_2 + CH_3COOH$

(جـ) نزع ماء داخل — جزيئي ، وتكوين حلقة .

$$\begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{heat} \begin{matrix} CH_2{-}C{=}O \\ | \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad O \\ | \quad\quad \diagup \\ CH_2{-}C{=}O \end{matrix} \quad \text{Succinic anhydride}$$

(د) نزع ماء داخل — جزيئي ، وتكوين حلقة

$$\begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{heat} \begin{matrix} CH_2{-}C{=}O \\ \diagup \quad\quad \diagdown \\ CH_2 \quad\quad\quad O \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ CH_2{-}C{=}O \end{matrix} \quad \text{انهيدريد جلوتاريك}$$

(هـ) الأحماض طويل السلسلة من نوع الفا ، أوميجا — ثنائي الكربوكسيليك تخضع عادة لتفاعلات نزع الماء بين — جزيئية عند تسخينها لتعطي انهيدريدات بوليمرية طويلة السلسلة . في المعادلة التالية $n > 3$

$$HOOC{-}(CH_2)_n{-}COOH \xrightarrow{heat} HOOC{-}(CH_2)_n{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\cdots$$

مسألة ١٦ — ٢٨ كيف تحول حمض ٢ — كلورو بيوتانويك إلى حمض ٣ — كلوروبيوتانويك .

• ينزع الحمض الهالوجيني من حمض ٢ — كلوروبيوتانويك ، فيتحول إلى حمض ٢ — بيوتينويك ، ثم يضاف إليه HCl ويضيف H^+ ليعطي بيتا — كربوكاتيون ، ثم يرتبط هذا الكاتيون مع Cl^- مكوناً حمض بيتا — كلورو .

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H{-}COOH \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_3CH{=}CH{-}COOH \xrightarrow{\boxed{H^+}} \underset{a\ \beta\text{-}R^+}{CH_3\overset{+}{C}H\overset{\overset{\boxed{H}}{|}}{C}HCOOH} \xrightarrow{Cl^-} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H{-}CH_2{-}COOH$$

ولايتكون الفا — كربوكاتيون لأن شحنته الموجبة ستكون مجاورة للشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل .

$$CH_3\overset{\overset{\boxed{H}}{|}}{C}H\overset{+}{C}H\overset{\overset{O^{\delta-}}{\|}}{C^{\delta+}}{-}OH$$

قارن بين (جـ) ، (د) في المسألة ٦ — ٤٥ .

مسألة ١٦ — ٢٩ ماهو ناتج تفاعل كل من المركبات التالية مع قاعدة مائية (NaOH) ؟

(أ) حمض ٢ — برومو بيوتانويك ، (ب) حمض ٣ — بروموبيوتانويك ، (جـ) حمض ٤ — برومو بيوتانويك .

(د) حمض ٥ – برومو بنتانويك (فى كل من (أ) ، (ب) ، يحمض الملح المتكون فى أول الأمر)
• (أ) حمض الفا – هيدروكسيل باستبدال S_N2 .

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—COOH \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ OH^-} CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—COOH$$

حمض ٢ – برومو بيوتانويك   حمض ٢ – هيدروكسى بيوتانويك

(ب) يحدث نزع لحمض الهالوجينى ويؤدى إلى تكوين حمض الفا ، بيتا – غير مشبع . والقوة الدافعة وراء هذا التفاعل السهل هو تكوين نظام تزدوج فيه الروابط الثنائية

$$CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}O \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ OH^-} CH_3CH{=}CH—\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}O$$

حمض ٢ – بيوتينويك

وتفاعل الإزالة تفاعل نمطى للأحماض الكربوكسيلية المستبدلة فى موضع – بيتا .

$$R\underset{\underset{Y}{|}}{C}HCH_2COOH \xrightarrow{-HY} RCH{=}CHCOOH \quad (Y = Cl, Br, I, OH, NH_2)$$

(جـ) تدخل أحماض جاما – الهالوجينية فى تفاعلات استبدال داخل – جزيئية من نوع S_N2 ، يبدأ فيها استبدال X^- بواسطة أنيون الكربوكسيلات النيوكليوفيل لتكوين استرات حلقية داخلية تعرف باسم جاما – لاكتونات .

$$BrCH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{NaOH} Br—CH_2CH_2CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O^-\ Na^+ \longrightarrow \text{(ring: } H_2C—O,\ H_2C,\ C{=}O,\ CH_2) + NaBr$$

جاما بيوتيرولاكتون

(د) مماثل لجزء (جـ) ليعطى دلتا – لاكتون

$$Br(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O^- \longrightarrow \delta\text{-lactone}$$

δ-lactone

مسألة ١٦ – ٣٠ اكتب تركيباً لكل من المركبات من (A) إلى (D)

$$\underset{\underset{Br}{|}}{C}H_2—COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} (A) \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ acetone} (B) \xrightarrow[2.\ \Delta]{1.\ H_3O^+} (C) \xrightarrow{H_2/Pt} (D)$$

• هذا تفاعل ريفورماتسكى (انظر مسألة ١٥ – ٥١) .

$\underset{\underset{ZnBr}{|}}{C}H_2—COOC_2H_5$	$CH_3—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}—CH_2COOC_2H_5$	$(CH_3)_2C{=}CHCOOH$	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$
(A)	(B)	(C)	(D)

مسألة ١٦ – ٣١ استخدم كحول الأيسوبروبيل كمادة عضوية وحيدة لتخليق (أ) حمض ألفا – هيدروكسي أيسو – بيوتيريك ، (ب) حمض بيتا – هيدروكسي بيوتيريك .

•

(أ)

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[\text{(oxid.)}]{MnO_4^-} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{(HCN add.)}]{CN^-,HCN} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow[\text{(hydrol.)}]{H_3O^+} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

سيانوهيدرين

(ب)

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2Cl \xrightarrow{CN^-,H^+}$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2-COOH + NH_4^+$$

مسألة ١٦ – ٣٢ كم مول من القاعدة تلزم لمعادلة مول واحد من حمض الفثاليك ، $C_6H_4(COOH)_2$ ومن حمض المليتيك ، $C_6(COOH)_6$ ؟

• تحتاج هذه الأحماض ثنائية القاعدية وسداسية القاعدية إلى ٢ ، ٦ مول من القاعدة على الترتيب ، بواقع مول واحد لكل ذرة هيدروجين قابلة للتأين .

مسألة ١٦ – ٣٣ اعط أعداداً من ١ للأقل إلى ٣ للأعلى لتوضيح السهولة النسبية للأسترة المعجلة بالحمض لكل من :

		I	II	III
(أ)	$CH_3CH_2CH_2OH$ by:	C_6H_5-COOH (حمض البنزويك)	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2-COOH$	2,4-$(CH_3)_2C_6H_3-COOH$
(ب)	CH_3CH_2OH by:	$CH_3-\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}H-COOH$	CH_3CH_2COOH	$(CH_3)_3CCOOH$
(جـ)	C_6H_5COOH by:	$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$	$CH_3CHOHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2OH$

• تعتبر العوامل الفراغية هي المسئولة أساساً عن النشاطات النسبية .

	I	II	III
(أ)	٣	١	٢
(ب)	٢	٣	١
(جـ)	١	٢	٣

الفصل السابع عشر

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

١٧ — ١ مقدمة

تحتوى مشتقات الأحماض $RCOY$, على مجموعة الأسيل

$$R-\overset{|}{C}=O$$

مرتبطة مع مجموعة وظيفية أخرى خلاف مجموعة الهيدروكسيل OH. • وبعض هذه المشتقات الهامة هى كلوريدات الأحماض $(Y=Cl)$. والأميدات $(Y=NH_2)$ ، وانهيدريدات الأحماض

$$Y = O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}R'$$

والاسترات $(Y=OR')$.

وتتحلل مشتقات الأحماض مائياً إلى الحمض الأصل باستخدام قاعدة مخففة OH^- أو حمض H_3O^+ . ويتضمن التحلل المائى وكثير من التفاعلات الأخرى هجوم نيوكليوفيل على ذرة كربون مجموعة الكربونيل ، ثم يليها فقد Y .

مسألة ١٧ — ١ قارن نشاط كل من $RCOCl$ ، RCl تجاه الماء ، ثم فسر أوجه الاختلاف بينهما .

• هاليدات الكيل أقل نشاطاً من هاليدات الأسيل تجاه الاستبدال النيوكليوفيل ، وذلك لأن الهجوم النيوكليوفيل على ذرة الكربون الرباعية فى RX يتضمن حالة انتقالية شديدة الازدحام . كذلك يجب كسر رابطة σ كسراً جزئياً للسماح بارتباط النيوكليوفيل . ويتضمن الهجوم النيوكليوفيل على مجموعة الكربونيل $C=O$ فى هاليدات الأسيل $RCOCl$ تكون حالة انتقالية غير معاقة نسبياً تؤدى إلى تكون وسيط هرمى رباعى الأوجه . ويحدث الاستبدال النيوكليوفيل لمشتقات الأحماض على خطوتين : الخطوة الأولى تماثل الإضافة إلى المركبات الكربونيلية (ص ٣١٥) ، والخطوة الثانية هى فقد Y ، وهو فى هذه الحالة Cl .

$$H_2O + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow \left[R-\overset{O^{\delta-}}{C}(Cl)\cdots\overset{\delta+}{O}H_2\right]^{\ddagger} \longrightarrow \left[R-\overset{O^-}{C}(Cl)-\overset{+}{O}H_2\right] \longrightarrow R-\overset{O^{\delta-}}{C}(OH_2^+)\cdots Cl^{\delta-} \xrightarrow{-H^+} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + Cl^-$$

مادة متفاعلة (sp^2 ثلاثية الزوايا) — حالة انتقالية (تصبح sp^2) — وسيط (sp^3 رباعى الأوجه — على O السالبة) — حالة انتقالية (C تصبح sp^3) — الناتج (sp^2 ثلاثى الزوايا)

مسألة ١٧ — ٢ فسر النشاط النسبى مع النيوكليوفيلات :

$$RCOX > (RCO_2)_2O > RCOOR' > RCONH_2$$

• الترتيب النسبي لقدرة « على الترك » هو

$$Y^- > RCO^- > R'O^- > H_2N^-$$

(حيث RCO⁻ تحتها =O على ذرة الكربون)

وهذا عكس ترتيب القاعدية .

مسألة ١٧ ــ ٣ اذكر ميكانيكية التحلل المائي لمشتقات الأحماض مع (أ) H_3O^+ ، (ب) $NaOH$.

•(أ) إضافة بروتون إلى أكسجين مجموعة الكربونيل يجعل ذرة الكربون أكثر الكتروفيلية ، وبذلك تكون أكثر نشاطاً تجاه H_2O ، وهو نيوكليوفيل ضعيف

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y + H_3O^+ \longrightarrow H_2O + R-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-Y \longrightarrow R-\underset{^+OH_2}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \xrightarrow{2H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2H_3O^+ + Y^-$$

(إذا كانت Y^- قاعدية ، نحصل على HY)

(ب) يقوم OH^- ، وهو قاعدة قوية ، بمهاجمة ذرة كربون الكربونيل . وبخلاف التحلل بالحمض ، فإن هذا التفاعل يكون لا انعكاسي لأن OH^- تنزع H^+ من مجموعة الكربوكسيل $COOH$ لتعطي مجموعة $RCOO^-$ المثبتة بالرنين (ص ٤٩) .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y + :OH^- \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{O^-}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \xrightarrow{-Y^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O{:}H \xrightarrow{OH^-} H_2O + R-C\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)^-$$

مسألة ١٧ ــ ٤ هل تتم كل من التفاعلات التالية بسهولة ؟ اشرح ذلك .

(أ) $CH_3COCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HCl$

(ب) $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$

(جـ) $(CH_3CO)_2O + NaOH \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COO^-Na^+$

(د) $CH_3COBr + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HBr$

(هـ) $CH_3CONH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COO^-Na^+ + NH_3$

(و) $CH_3COOCH_3 + Br^- \longrightarrow CH_3COBr + {}^-OCH_3$

• يحدث الاستبدال النيوكليوفيلي في مركبات الأسيل بسهولة إذا كانت المجموعة المهاجمة $(Nu:)$ قاعدة أقوى من المجموعة التاركة $(Y:)$ أو إذا كان الناتج النهائي $RCOO^-$ مثبت بالرنين . (أ) نعم . OH^- : قاعدة أقوى من : $Cl:^-$ ، وحتى القاعدة الضعيفة H_2O تتفاعل بشدة . (ب) لا . تتفاعل NH_3 مع $RCOOH$ لتعطي ملح أمونيوم $RCOO^-NH_4^+$ الذي لا يتفاعل . وتحضر الأميدات من $RCOOH$ بتسخين الملح $RCOO^-NH_4^+$ الجاف بشدة ، لأن التفاعل يسري بالحفز الحمضي بواسطة NH_4^+ . (جـ) نعم . المجموعة التاركة $RCOO^-$ قاعدة أضعف من OH^- . (د) نعم . Br^- قاعدة أضعف بكثير من C_2H_5OH . (هـ) نعم . بالرغم من أن NH_2^- قاعدة أقوى من OH^- فإن $RCOO^-$ المثبت بالرنين يتكون في المحلول القاعدي ، وهذا يزيح التفاعل حتى نهايته . (و) لا . Br^- قاعدة أضعف من CH_3O^- .

١٧ – ٢ كيمياء مشتقات الأسيل

كلوريدات الأسيل (أنظر ص ٣٥٨ لتحضير RCOCl)

تتحول كلوريدات الأسيل بسهولة إلى الأحماض المقابلة أو الأميدات أو الاسترات بتفاعلها مع الماء أو النشادر أو الكحول على الترتيب .

$$R{-}COCl \xrightarrow{H_2O} R{-}COOH \qquad R{-}COCl \xrightarrow{NH_3} R{-}CONH_2 \qquad R{-}COCl \xrightarrow{R'OH} RCOOR'$$

وقد سبق لنا مناقشة استخدام كلوريدات الأسيل فى تفاعل فريدل – كرافتس لأسيلة البنزين (مسألة ١٥ – ٨ (د)) وكذلك تفاعلها مع مركبات الكادميوم العضوية (مسألة ١٥ – ٨ (و)) واختزالها إلى الألدهيدات (مسألة ١٥ – ٨ (جـ)) .

انهيدريدات الأحماض :

جميع الأحماض الكربوكسيلية لها انهيدريدات

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$

ولكن أكثرها استخداماً عادة هو انهيدريد أسيتيك الذى يحضر كما يلى :

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{700\,^\circ C} \quad \text{or} \quad CH_3{-}COOH \xrightarrow[-H_2O]{AlPO_4\ (heat)} \quad CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{CH_3COOH} (CH_3{-}C{=}O)_2O$$

كيتين ← CH₂=C=O ؛ انهيدريد أسيتيك ← $(CH_3CO)_2O$

ويؤدى تسخين الأحماض ثنائية الكربوكسيل $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (n = ٢ أو ٣) ، إلى تكوين انهيدريدات حلقية بنزع الماء داخل – جزيئى (مسألة ١٦ – ٢٧ (جـ) ، (د) ، (هـ)) وتشبه الأنهيدريدات الأحماض فى تفاعلها ، ويستخدم انهيدريد أسيتيك عادة بدلا من كلوريد أسيتيل لأنه أقل شدة فى تفاعلاته .

مسألة ١٧ – ٥ اذكر نواتج تفاعل انهيدريد اسيتيك مع كل من (أ) H_2O ، (ب) NH_3 ، (جـ) C_2H_5OH ، (د) C_6H_6 فى وجود $AlCl_3$.

● (أ) جزيئان من CH_3COOH . (ب) $CH_3CONH_2 + CH_3CO_2^-NH_4^+$

(جـ) $CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$ ، وهذه طريقة جيدة لتكوين مركبات الأسيتات .

(د) $C_6H_5COCH_3$. أسيلة فريدل – كرافتس .

الأميـــدات :

تحضر الأميدات غير المستبدلة $RCONH_2$ فى المعمل عادة كما يلى :

١ – $R{-}COCl + 2NH_3 \longrightarrow R{-}CONH_2 + NH_4Cl$

أو $(RCO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + RCO_2^-NH_4^+$

٢ – أنظر ٣٥٨ لتحضير كربوكسيلات الأمونيوم

٣ – بالتحلل الجزئى المحكوم للنتريلات

$$H_2O + RC{\equiv}N \xrightarrow[\text{2. cold water}]{\text{1. cold } H_2SO_4} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

وتتحلل الأميدات ببطء تحت الظروف الحمضية أو القاعدية ، والميكانيكيات سبق توضيحها فى مسألة ١٧ — ١ . كذلك تتحول الأميدات غير المستبدلة إلى RCOOH بواسطة حمض النتروز HNO_2 .

$$R\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH_2 \xrightarrow[\text{(NaNO}_2\text{ + aq. HCl)}]{\text{HONO}} R\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + N_2$$

كما تفقد الماء فى وجود P_2O_5 ليعطى RCN .

$$R\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} \underset{\text{نتريل}}{RCN}$$

الاسترات :

تم مناقشة ميكانيكية استرة الأحماض الكربوكسيلية بواسطة ROH أو ArOH فى مسألة ١٧—٦ . وبما أن التحلل المائى للأسترات المعجل بالحمض هو عكس الأسترة ، فإنه يسرى عن طريق نفس المواد الوسيطة والحالات الانتقالية (مبدأ العكسية الميكروسكوبية) .

$$RCOOH + \left\{\begin{matrix} HOR' \\ \text{or} \\ HOAr \end{matrix}\right\} \underset{\text{hydrol.}}{\overset{\text{ester.}}{\rightleftharpoons}} \left\{\begin{matrix} RCOOR' \\ \text{or} \\ RCOOAr \end{matrix}\right\} + H_2O$$

وبالنسبة للدور الذى تلعبه الإعاقة الفراغية أنظر مسألة ١٦ — ٣٣ .

تفاعل الأسترات مع كاشف جرينيارد :

$$R{-}\underset{\underset{OR'}{|}}{C}{=}O \xrightarrow{\boxed{R''}MgX} Mg(OR')X + \left[R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\boxed{R''}\right] \xrightarrow{R''MgX} R{-}\underset{\underset{OMgX}{|}}{\overset{\overset{\boxed{R''}}{|}}{C}}{-}\boxed{R''} \xrightarrow{H_2O} R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{\boxed{R''}}{|}}{C}}{-}\boxed{R''}$$

لم ينفصل

كحول ٣° به مجموعتى
R'' متشابهتين على الأقل

ويعطى اختزال الأسترات كحولات :

$$RCOOR' \xrightarrow[\text{2. } H_2O \text{ in ether}]{\text{1. } LiAlH_4} RCH_2OH + R'OH$$

وعند التسخين الشديد تعطى الأسترات الكينات :

$$RCH_2CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R' \xrightarrow{400\,^\circ C} RCH{=}CH_2 + R'COOH$$

مسألة ١٧ — ٩ استخدم ميكانيكية الأسترة لشرح المعدلات المنخفضة لكل من تكوين الأسترات وتحللها المائى عندما يحتوى الكحول أو الحمض أو كلاهما على مجموعات مستبدلة متفرعة .

● توجد ذرة الكربون فى مجموعة كربونيل الحمض RCOOH وفى الأستر RCOOR' على هيئة هجين sp^2 ثلاثى الزوايا ،

بينما توجد ذرة الكربون المماثلة فى المركب الوسيط على هيئة هجين sp^3 رباعى الأوجه . وإذا كانت R' فى الكحول R'OH ، و R فى RCOOH شديدى التفرع فلابد وأن يؤدى ذلك إلى تكون الحالة الانتقالية المزدحمة بصعوبة كبيرة وببطء أشد .

مسألة ١٧ – ٧ عند إجراء عملية التحلل المائى بواسطة $H_2{}^{18}O$ لاستر متكون من كحول ٣° نشيط ضوئياً ، مثل $RCOOC^*R'R''R'''$ ، يتكون الكحول الراسيمى جزئياً والمحتوى على ^{18}O وهو $R'R''R'''C^{18}OH$. وبالمثل ، لايؤدى التحلل المائى للاسترات الناتجة من كحولات ٢° كيرالية ، مثل $RCOOC^*HR'R''$ إلى أى تغير فى النشاط الضوئى للكحول ، ويوجد الأكسجين ^{18}O فى الحمض $RC^{18}O_2H$. فسر هذه المشاهدات .

● يحدث التحلل المائى للاسترات الناتجة من معظم الكحولات ٢° (وكذلك ١) بكسر الرابطة O—آسيل .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,|\,O-\overset{*}{C}HR'R''$$

وبما أن روابط ذرة الكربون C* لايصيبها الكسر ، فلن يحدث أى تحول راسيمى . ومع ذلك ، فإنه بالنسبة لكحولات ٣° ، يحدث كسر من نوع S_N1 للرابطة O— ألكيل .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,|\,CR'R''R'''$$

ينتج عنه RCOOH وكربانيون ٣° ، $^+CR'R''R'''$ ، يتفاعل مع المذيب $(H_2{}^{18}O)$ مكوناً $R'R''R'''C^{18}OH$ ويحدث تحول راسيمى جزئى لهذا الكحول لأن $^+CR'R''R'''$ هو الذى يدخل فى عملية التحول الراسيمى الجزئى .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CR'R''R''' + H{:}A \xrightleftharpoons{-A^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{+}{\overset{H}{\overset{|}{O}}}-CR'R''R''' \xrightleftharpoons{S_N1}$$

$$RCOOH + R'R''R'''C^+ \xrightleftharpoons{H_2{}^{18}O} R'R''R'''C^{18}OH + H^+$$

مسألة ١٧ – ٨ اقترح ميكانيكيات لتفاعلات الأستر RCOOR' مع كل من (أ) OH^- المائى لتكوين $RCOO^-$، R'OH (ب) NH_3 لتكوين $RCONH_2$. (جـ) R''OH فى وجود حمض HA ، لتكوين استر جديد RCOOR'' (تبادل الاستر transesterification) .

$$R-\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}R' + OH^- \rightleftharpoons R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{:\ddot{O}^-}{\overset{|}{C}}}}-\ddot{O}R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + {}^-\ddot{O}R' \longrightarrow \left[R-C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right]^- + HOR' \quad (\text{أ})$$

الخطوة الأخيرة غير عكسية . وهى تدفع التفاعل إلى نهايته .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + :NH_3 \rightleftharpoons R-\underset{\overset{+}{H}NH}{\underset{|}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}}-OR' \xrightarrow{-H^+} R-\underset{NH_2}{\underset{|}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{+}{O}}R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HOR' \quad (\text{ب})$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' \underset{-A^-}{\overset{H:A}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-OR' \underset{HOR''}{\rightleftharpoons} R-\underset{\underset{+}{HOR''}}{\underset{|}{\overset{O-H}{\overset{|}{C}}}}-OR' \overset{A^-}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'' + R'OH + HA \quad (\text{جـ})$$

ولدفع التفاعل إلى نهايته ، تستخدم زيادة كبيرة من R"OH ، وعندما يكون R'OH ذو درجة غليان أقل من R"OH ، يزال R'OH بالتقطير .

مسألة ١٧ — ٩ اعط إعداداً من ١ للأقل إلى ٤ للأعلى لتوضيح المعدلات النسبية للتحلل القلوى للمركبات من I إلى IV ، ثم بين العوامل المحددة للمعدلات .

	IV	III	II	I
(أ)	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC(CH_3)_3$	CH_3COOCH_3	$CH_3COOCH(CH_3)_2$
(ب)	$(CH_3)_3CCOOCH_3$	CH_3COOCH_3	$(CH_3)_2CHCOOCH_3$	$HCOOCH_3$
(جـ)	$Cl-C_6H_4-COOCH_3$	$C_6H_5-COOCH_3$	$CH_3O-C_6H_4-COOCH_3$	$O_2N-C_6H_4-COOCH_3$

• أنظر جدول ١٧ — ١

جدول ١٧ — ١

	الرتبة I	II	III	IV	العوامل المحددة للمعدل
(أ)	٢	٤	١	٣	المؤثرات الفراغية (التفرع على الجزء الكحولى)
(ب)	٤	٢	٣	١	المؤثرات الفراغية (التفرع على الجزء الحمضى)
(جـ)	٤	١	٢	٣	المجموعات الجاذبة للألكترونات تنشر الشحنة السالبة المتكونة فى الحالة الانتقالية وتزيد من الفعالية .

مسألة ١٧ — ١٠ اذكر أسماء مشتقات الأحماض التالية :

(أ) C_6H_5COCl (ب) $CH_3CH_2C(=O)OC(=O)CH_2CH_3$ (جـ) $CH_3CH_2CH_2C(=O)-OCH_2CH_3$

(د) $CH_3CH_2C(=O)NH_2$ (هـ) $C_6H_5C(=O)-OC_6H_5$ (و) $C_6H_5CH_2COO^-K^+$

•(أ) كلوريد بنزويل (استبدل المقطع ويك الحمض بالمقطع ويل الكلوريد) . (ب) انهيدريد بروبيونيك أو بروبانويك (استبدل حمض بكلمة انهيدريد) . (جـ) بيوتيرات أثيل (بيوتانوات) (استبدل المقطع يك الحمض بالمقطع آت مسبوقة باسم الكحول أو الفينول) . (د) بروبيوناميد أو بروباناميد (استبدل المقطع ويك بكلمة أميد) . (هـ) بنزوات فنيل . (و) فنيل أسيتات البوتاسيوم .

مسألة ١٧ — ١١ اذكر اسم وتركيب الناتج الرئيسى المتكون عند تفاعل كلوريد بروبيونيل مع كل من :
(أ) H_2O ، (ب) C_2H_5OH ، (جـ) NH_3 ، (د) $C_6H_6(AlCl_3)$ ، (هـ) $(n\text{-}C_3H_7)_2Cd$ ، (و) $NaOH$ المائى ، (ز) $LiAlH(O\text{-}t\text{-}C_4H_9)_3$ ، (ح) H_2NOH ، (ط) CH_3NH_2 ، (ك) Na_2O_2 (فوق أكسيد الصوديوم)

•(أ) CH_3CH_2COOH ، حمض بروبيونيك ؛ (ب) $CH_3CH_2COOC_2H_5$ ، بروبيونات أثيل ؛
(جـ) $CH_3CH_2CONH_2$ ، بروباناميد ؛ (د) $C_6H_5COCH_2CH_3$ ، بروبيوفينون أو أثيل فنيل كيتون ؛
(هـ) $CH_3CH_2COC_3H_7$ ، ٣ – هكسانون ؛ (و) $CH_3CH_2COO^-Na^+$ ، بروبيونات الصوديوم ؛
(ز) CH_3CH_2CHO ، بروبانال .

(ح) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NHOH$ حمض بروبان هيدروكزاميك

(ط) $CH_3CH_2CONHCH_3$ ن – مثيل بروباناميد (أميد مستبدل)

(ك) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_3$ بروبيونيل بيروكسيد

مسألة ١٧ – ١٢ اذكر تركيب كل من النواتج العضوية المتكونة فى التفاعلات الآتية :

(أ) $(R)\text{-}CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{NaOH}$ (ب) $(R)\text{-}CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_3O^+ \longrightarrow$

(جـ) $C_6H_5COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow$ (د) $C_6H_5COOC_2H_5 + n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{H^+}$

(هـ) $C_6H_5COOC_2H_5 + LiAlH_4 \longrightarrow$ (و) $C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_5 + CH_3O^-Na^+ \longrightarrow$

•(أ) $CH_3COO^-Na^+ + (R){-}HOCH(CH_3)CH_2CH_3$ الكحول ٢° ، ويحدث كسر الرابطة O— آسيل ولا يحدث تغير فى الهيئة الفراغية للكحول ، ويتكون $RCOO^-Na^+$ فى المحلول القاعدى .

(ب) $CH_3COOH + (R){-}HOCH(CH_3)CH_2CH_3$ – مرة أخرى تكسر الرابطة O— آسيل .

(جـ) $C_6H_5CONH_2 + C_2H_5OH$.

(د) $C_6H_5COO\text{-}n\text{-}C_4H_9 + C_2H_5OH$. تبادل للاستر معجل بالحمض .

(هـ) $C_6H_5CH_2OH + C_2H_5OH$.

(و) $C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O^-Na^+ + C_6H_5COOCH_3$

بيروكسى بنزوات الصوديوم

مسألة ١٧ – ١٣ اقترح صيغة تركيبية للكحول المتكون من

(أ) $CH_3CH_2COOCH_3 + 2C_3H_7MgBr$ (ب) $C_6H_5CH_2COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr$

• تنشأ مجموعتا R أو Ar المرتبطتان بذرة كربون الكربينول من كاشف جرينيارد بينما تصبح ذرة كربون الكربونيل هى ذرة كربون الكربينول .

(أ) $(CH_3CH_2)COOCH_3 + 2\boxed{C_3H_7}MgBr \longrightarrow (CH_3CH_2){-}\underset{OH}{\overset{\boxed{C_3H_7}}{C}}{-}\boxed{C_3H_7}$

(ب)

$$\boxed{C_6H_5CH_2}COOCH_3 + 2\boxed{C_6H_5}MgBr \longrightarrow \boxed{C_6H_5CH_2}-\overset{\boxed{C_6H_5}}{\underset{OH}{C}}-\boxed{C_6H_5}$$

مسألة ١٧ – ١٤ يمكن تحضير استرات الميثيل على نطاق ضيق من RCOOH ، وديازوميثان CH_2N_2 . اقترح ميكانيكية تتضمن استبدال النتروجين بواسطة S_N2 .

• الديازوميثان هجين الرنين .

$$H_2\overset{-}{C}-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow H_2C=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}:$$

والتفاعل هو

$$\underset{Acid_1}{RCOOH} + \underset{Base_2}{H_2\overset{-}{C}-\overset{+}{N}\equiv N:} \longrightarrow \underset{Base_1}{RCOO^-} + \underset{Acid_2}{CH_3-\overset{+}{N}\equiv N:} \longrightarrow RCOOCH_3 + :N\equiv N:$$

مسألة ١٧ – ١٥ كيف تحضر $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ من n-C_4H_9OH ؟

• يحتوى الجزء الحمضى للاستر على نفس عدد ذرات الكربون (٤) الموجودة بالمادة الابتدائية وهى الكحول . وبناء على ذلك تتم أكسدة الكحول . من الأفضل تكوين الأستر من كلوريد الحمض :

$$n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3(CH_2)_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3(CH_2)_2COCl \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9OH} \text{الناتج}$$

مسألة ١٧ – ١٦ الزيوت والدهون (الجليسريدات) عبارة عن استرات للأحماض الكربوكسيلية مع الجليسرول $HOCH_2CHOHCH_2OH$ (أ) اكتب صيغة لدهن (موجود فى الزبد) من حمض بيوتانويك ..(ب) يؤدى التحلل القلوى لدهن ذى وزن جزيئى مرتفع (تصبن) إلى تكوين ملح كربوكسيلات (صابون) . أكتب المعادلة الخاصة بهذا التفاعل لدهن البلمتيك n-$C_{15}H_{31}COOH$ ، مع NaOH المائى .

(أ)

$$\begin{array}{l} n\text{-}C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \\ n\text{-}C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH \\ n\text{-}C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \end{array}$$

(ب)

$$\begin{array}{l} n\text{-}C_{15}H_{31}COO-CH_2 \\ n\text{-}C_{15}H_{31}COO-CH + 3NaOH \longrightarrow 3\ n\text{-}C_{15}H_{31}COO^-Na^+ + HOCH_2CHOHCH_2OH \\ n\text{-}C_{15}H_{31}COO-CH_2 \end{array}$$

صابون

١٧ — ٣ مشتقات الأحماض ثنائية الكربوكسيل

مسألة ١٧ — ١٧ اذكر خطوات التخليقات التالية مستخدماً مايلزم من الكواشف غير العضوية :

(أ) أورثو — زايلين o-Xylene ⟶ انهيدريد فثاليك

(ب) رباعى هيدروفيوران ⟶ $ClCO(CH_2)_4COCl$ ثنائى كلوريد أديبويل

•

(أ) o-زايلين ($C_6H_4(CH_3)_2$) $\xrightarrow{KMnO_4 \text{ or catalytic oxidation}}$ $C_6H_4(COOH)_2$ (حمض فثاليك) $\xrightarrow{heat}$ انهيدريد فثاليك $+ H_2O$

(ب) تزداد السلسلة من أربع إلى ست ذرات من الكربون بتكوين ثنائى نتريل .

رباعى هيدروفيوران $\xrightarrow{HCl}$ $HO(CH_2)_4Cl$ $\xrightarrow{HCl}$ $Cl(CH_2)_4Cl$ $\xrightarrow{CN^-}$ $NC(CH_2)_4CN$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ $HOOC(CH_2)_4COOH$ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $ClC(=O)(CH_2)_4C(=O)Cl$

مسألة ١٧ — ١٨ اذكر الصيغة التركيبية واسم الناتج المتكون عند تفاعل مول واحد من انهيدريد السكسنيك وهو الانهيدريد الحلقى لحمض السكسنيك (حمض بيوتان دايويك) مع (أ) مول واحد من CH_3OH ، (ب) ٢ مول من NH_3 ، (ج) مول واحد من C_6H_6 وجود $AlCl_3$.

• تتكون نواتج يقوم فيها نصف الانهيدريد بتكوين المشتق المناسب ، بينما يتحول النصف الآخر إلى COOH

انهيدريد سكسنيك:

(أ) $\xrightarrow{CH_3OH}$ CH_2COOCH_3 / $CH_2—COOH$ سكسينات مثيل هيدروجينية

(ب) $\xrightarrow{2NH_3}$ CH_2CONH_2 / $CH_2COO^-NH_4^+$ سكسينامات أمونيوم

(ج) $\xrightarrow{1.\ C_6H_6,\ AlCl_3\quad 2.\ H^+}$ $CH_2COC_6H_5$ / CH_2COOH حمض بيتا — بنزويل بروبيونيك

وتعطى الأميدات الأحادية للأحماض ثنائية الكربوكسيل $HOOC(CH_2)_nCONH_2$ (n = ٢ ، ٣) أميدات حلقية عند تسخينها .

جلوتاريك انهيدريد → (NH$_3$, −H$_2$O) أنهيدريد جلوتاراميك → (Δ, −H$_2$O) جلوتاريميد

فثاليك انهيدريد → (NH$_3$, −H$_2$O) فثالاميك حمض → (Δ, −NH$_3$) فثاليد

مسألة ١٧ – ١٩ استخدم مفهوم لامركزية الشحنة والرنين فى تفسير حمضية الأيميدات (تذوب فى NaOH).

• ذرة الهيدروجين المتصلة بالنتروجين فى الأيميدات حمضية التأثير ، وذلك لأن الشحنة السالبة الموجودة على ذرة النتروجين فى القاعدة القرينة تصبح لامركزية وتنتشر على كل من ذرتى الأكسجين فى مجموعتى الكربونيل C=O ٢ وتؤدى بذلك إلى ثبات الأنيون .

ويتفاعل انهيدريد فثاليك مع ٢ مول من الفينول C_6H_5OH مع إزالة مول واحد من الماء ، وذلك عند تسخينهما مع كلوريد الزنك اللامائى $ZnCl_2$.

فينولفثالين (عديم اللون)   (احمر)   (عديم اللون)

ويستعمل الفينولفثالين الناتج دليلا فى معايرة الأحماض والقواعد.

١٧ ــ ٤ تكاثف كليزن ، تفاعلات بيتا ــ كيتواسترات

تتكثف الاسترات المحتوية على ذرة هيدروجين – الفا فى وجود القواعد لتعطى بيتا – كيتو استرات (تكاثف كليزن) .

خطوة ١ تكوين الفا – كربانيون ثابت

$$RCH_2\underset{\|}{\overset{}{C}}(=\ddot{O}:)-OR' + {}^-OR' \xrightarrow{-R'OH} R\bar{C}H-C(=\ddot{O}:)-OR' \longleftrightarrow RCH{=}C(-\ddot{O}:^-)-OR' \text{ or } RCH{=}C(-O^-)-OR$$

خطوة ٢ هجوم نيوكليوفيل من الفا – كربانيون على مجموعة C=O فى الاستر واستبدال $^-OR'$.

$$R\bar{C}HCOOR' + RCH_2C(=\ddot{O}:)-OR' \rightleftharpoons \left[RCH_2-C(OR')(\ddot{O}:^-)-CH(R)COOR'\right] \xrightarrow{-R'O^-} RCH_2-C(=O)-CH(R)COOR$$

خطوة ٣ وهى الخطوة الوحيدة اللاعكسية ، وتستكمل هذا التفاعل بتكوين كربانيون ثابت تتوزع شحنته على ذرتى أكسجين ، مجموعتى الكربونيل

$$\underset{\text{بيتا – كيتواستر}}{RCH_2C(=O)-CH(R)-C(=O)OR'} + {}^-OR' \xrightarrow{-R'OH} RCH_2C(=O)-\bar{C}(R)-C(=O)-OR' \longleftrightarrow RCH_2C(-O^-){=}C(R){=}C(-O^-)OR'$$

ويضاف الحمض بعد ذلك لمعادلة ملح الكربانيون .

$$\underset{\text{ملح صوديوم إذا استخدمت NaOR' كقاعدة}}{Na^+[RCH_2C(=O)-\bar{C}RCOOR']} \xrightarrow{HCl} RCH_2C(=O)CHRCOOR' + Na^+Cl^-$$

مسألة ١٧ – ٢٠ اكتب الصيغ التركيبية لنواتج تفاعل $C_2H_5O^-Na^+$ مع الاسترات التالية :

(أ) $CH_3CH_2COOC_2H_5$ (ب) $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5$ (جـ) $C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + O{=}C(OC_2H_5)_2$

• تفاعلات كليزن المذكورة تستبدل $OC_2H_5^-$ فى مجموعة $COOC_2H_5-$ بواسطة كربانيون – الفا المتكون من جزىء آخر من الاستر . وتحدث تكاثفات كليزن المختلطة فقط إذا لم تتوافر ذرة هيدروجين – الفا فى واحد من هذه الاسترات .

(أ)
$$CH_3CH_2C(=O)OC_2H_5 + {}^-\!:CH(CH_3)-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5O^-} CH_3CH_2-C(=O)-CH(CH_3)-C(=O)-OC_2H_5$$

(ب)
$$\underset{\text{ليس به ذرة هيدروجين – الفا}}{C_6H_5C(=O)OC_2H_5} + {}^-\!:CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5O^-} C_6H_5C(=O)-CH_2C(=O)-OC_2H_5$$

(جـ)

$$C_2H_5O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(OC_2H_5)+\overset{-}{:}\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5O^-} C_2H_5O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$$

(ليس به ذرة هيدروجين – الفا) استر مالونيك مستبدل

مسألة ١٧ – ٢١ تتفاعل بيميلات الأثيل $C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5$ ، مع $C_2H_5O^-Na^+$ (تكاثف ديكمان) لتعطى كيتواستر حلقى $C_9H_{14}O_3$. اذكر ميكانيكية لتكوين هذا الاستر ، ثم قارن بين حصيلة التفاعل فى كل من الأيثانول والأثير كذيبين .

• بما أن لدينا

$$EtOOC-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-COOEt \;(\text{بيميلات الأثيل}) \xrightarrow{+EtO^-} EtOH + EtOOC-\overset{-}{C}H-(CH_2)_3-CH_2-COOEt \longrightarrow$$

$$\text{EtOOC}-\text{CH}(\text{ring: }C(O^-)(OEt)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2) \longrightarrow OEt^- + \text{EtOOC}-\text{CH}(\text{ring: }C{=}O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)$$

٢ – كربثوكسى سيكلوهكسانون

فإن التفاعل النهائى هو $C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5$ ← ناتج $+C_2H_5OH$

وبما أن التفاعل انعكاسى فإن حصيلة التفاعل تكون أكبر فى الأثير عنها فى الكحول ، لأن الكحول هو أحد نواتج التفاعل (مبدأ لوشاتلييه) .

وتحدث تفاعلات كليزن الحلقية الداخل – جزيئية ، مع كل من أديبات الأثيل وبيميلات الأثيل نظراً لتكوين حلقات خماسية وسداسية (مسألة ٩ – ١١) .

خواص مركبات بيتا – كيتواستر (مثل استر اسيتو أسيتيك $CH_3COCH_2COOC_2H_5$) .

١ – الحمضية ، تكوين الكربانيون :

استر اسيتواسيتيك حمضى الخواص (pK_a = ١٠,٢) ، ويكون كربانيون مثبت بالرنين تتوزع فيه الشحنة السالبة على ذرة كربون واحدة وذرتى أكسجين .

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5+\overset{+}{Na}\overset{-}{O}C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5OH+\overset{+}{Na}\left[CH_3-\overset{O}{\overset{|}{C}}{=}\underset{H}{C}{=}\overset{O}{\overset{|}{C}}-OC_2H_5\right]^-$$

مسألة ١٧ – ٢٢ قارن بين القوة الحمضية النسبية لكل من (I) $CH_3COCH_2COCH_3$ ، (II) $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ ، (III) $C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$ ، اشرح السبب فى الترتيب المقترح .

•

I < II < III . تعطى المركبات الثلاثة كربانيونات مثبتة بالرنين ، ومع ذلك فإن مجموعة COOEt بها ذرة اكسجين طاردة

للإلكترونات مرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل مما يقلل من أثر التثبيت بالرنين . وتوجد مجموعتا COOEt فى III ، وواحدة فى II ، فى حين لايحتوى I إلا على مجموعات الكربونيل الكيتونية فقط .

٢ — الألكلة :

كما فى حالة استر المالونيك (مسألة ١٦ — ٥) يمكن إدخال مجموعة R واحدة أو مجموعتين فى استر اسيتواسيتيك

$$\overset{+}{Na}(CH_3CO\overset{-}{C}HCOOC_2H_5) \xrightarrow{RX} CH_3CO\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{OC_2H_5^-} CH_3CO\overset{R}{\overset{|}{\underset{-}{C}}}COOC_2H_5 \xrightarrow{R'X} CH_3CO\overset{R}{\overset{|}{\underset{\underset{R'}{|}}{C}}}COOC_2H_5$$

٣ — التحلل المائى وإزالة مجموعة الكربوكسيل :

يحلل الحمض المخفف أو القاعدة المخففة مجموعة $COOC_2H_5$ ، وتتكون أحماض أسيتواسيتيك التى تفقد مجموعة الكربوكسيل معطية مثيل كيتونات

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^+} C_2H_5OH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}}-H + \overset{O}{\overset{\|}{C}}=O$$

ويمكن استخدام هذه الخطوات المتتابعة فى تخليق مثيل كيتونات

مسألة ١٧ — ٢٣ كيف تحضر ٣ — مثيل ٢ — بنتانون من استر اسيتو اسيتيك ؟

فى المركب الناتج

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{\boxed{CH_3}}{|}}{\overset{*}{C}}}}-\boxed{C_2H_5}$$

يكون مصدر كل من المجموعة $CH_3C{=}O$ وذرة الكربون C^* هو الاستر CH_3COCH_2COOEt ، وتكون ذرة الهيدروجين H على ذرة الكربون C^* بديلة لمجموعة COOEt . وتنتج مجموعتا $-CH_3$ ، $-CH_2CH_3$ المتصلتان بذرة الكربون C^* من ألكلة كربانيون استر اسيتواسيتيك بواسطة هاليدات الألكيل المناسبة ، وهما فى هذه الحالة CH_3I ثم C_2H_5Br .

$$CH_3CO-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}}-COOC_2H_5 \xrightarrow{Na\overset{+}{O}Et} CH_3CO\overset{=}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{CH_3I} CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCOOC_2H_5 \xrightarrow[2.\ C_2H_5Br]{1.\ Na\overset{+}{O}Et}$$

$$\underset{\text{استر مثيل اثيل اسيتواسيتيك}}{CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}}COOC_2H_5} \xrightarrow[2.\ -CO_2]{1.\ \text{hydrolysis}} \underset{\text{٣ — مثيل — ٢ — بنتانون}}{CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}}H}$$

٤ – تخليق الأحماض أحادية الكربوكسيل المستبدلة بمجموعة الكيل :

عند التحلل المائى لاسترات أحادى الكيل – أو ثنائى الكيل – أسيتواسيتيك بهيدروكسيد الصوديوم المركز ، تنتج أنيونات كربوكسيلية بدلا من الكيتونات التى تنتج بالأحماض أو بالقواعد المخففة .

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-COOC_2H_5 \xrightarrow[2.\ acid]{1.\ conc.\ Na^+OH^-} CH_3COOH + H-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-COOH + C_2H_5OH$$

حمض حادى الكيل اسيتيك

$$CH_3CO\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}COOC_2H_5 \xrightarrow[2.\ acid]{1.\ conc.\ NaOH} CH_3COOH + H-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}-COOH + C_2H_5OH$$

حمض ثنائى الكيل اسيتيك

يعتبر استر المالونيك (مسألة ١٦ – ٥) مادة ابتدائية جيدة لتحضير الأحماض الكربوكسيلية .

مسألة ١٧ – ٢٤ ماهو الناتج المتكون عند معالجة استر مثيل أثيل اسيتواسيتيك (مسألة ١٧ – ٢٣) بهيدروكسيد الصوديوم المركز ، ثم حمضت النواتج المتكونة ؟

• يعبر عن كسر الروابط التى تؤدى إلى تكوين النواتج بخطوط متعرجة :

$$\overset{I}{CH_3-\underset{}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}}-\overset{II}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}}}-\overset{III}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ conc.\ NaOH} \overset{I}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH} + \overset{II}{H-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + \overset{III}{HOC_2H_5}$$

HOH HOH

حمض اسيتيك — حمض الفا – مثيل بيوتيريك — إيثانول

مسألة ١٧ – ٢٥ (أ) أكتب الصيغ التركيبية لتوتومرات كيتو داينول الثابتة لمركب إثيل أسيتواسيتيك (ب) لماذا كان هذا الإينول أكثر ثباتاً من مثيله لكيتون بسيطاً ؟ (جـ) كيف يمكن الكشف كيميائياً عن الإينول ؟

• (أ)

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{O-H}{|}}{C}=CH\underset{\underset{\cdots O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

H-bond

شكل كيتو — شكل إينول

(ب) توجد رابطة مزدوجة ثابتة C=C—C=O ، وبالإضافة إلى ذلك فان الرابطة الهيدروجينية الداخل – جزيئية (الخلية) تضفى بعض الثبات على الإينول .

(جـ) يزيل الإينول لون محلول البروم فى رابع كلوريد الكربون .

١٧ — ٥ اللاكتونات واللاكتامات

اللاكتون عبارة عن استر حلقى ، واللاكتام عبارة عن أميد حلقى . وتتكون بسهولة مثل هذه المركبات التى تحتوى على حلقات من خمس أو ست ذرات .

مسألة ١٧ — ٢٦ أكتب صيغة اللاكتون الذى يتكون عند تسخين ما يلى فى وجود حمض (أ) حمض جاما — هيدروكسى بيوتيريك . (ب) حمض دلتا — هيدروكسى فاليريك .

• بما أن المجموعتين OH ، COOH توجدان فى كل مركب ، فان نزع الماء الداخلى — جزيئى سيؤدى إلى تكوين لاكتونات ذات حلقات خماسية أو سداسية على الترتيب .

(أ)

$$H_2C(OH)-CH_2-CH_2-C(=O)OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} \text{(ring: } H_2C-CH_2-CH_2-C(=O)-O\text{)}$$

حمض جاما — هيدروكسى بيوتيريك — جاما — بيوتيرولاكتون

(ب)

$$HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} \text{(ring: } CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)-O\text{)}$$

حمض دلتا — هيدروكسى فاليريك — دلتا — فاليرولاكتون دلتا — فاليرولاكتـ

مسألة ١٧ — ٢٧ تفقد أحماض بيتا — هيدروكسى الماء بسهولة ، ولكنها لا تعطى لاكتونات . أكتب تركيب المركب الناتج ثم فسر السبب فى تكوينه .

•

$$RCH(OH)CH(H)C(=O)OH \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} RCH{=}CHC(=O)OH$$

تتكون رابطة ثنائية لأن الناتج هو حمض الفا ، بيتا — غير مشبع مزدوج ، وهو ثابت (مسألة ١٦ — ٢٩ (ب)) .

مسألة ١٧ — ٢٨ (أ) عند تسخين ٢ مول من حمض الفا — هيدروكسى ، فانه يفقد ٢ مول من الماء ليعطى استر ثنائياً حلقياً (لاكتيد) . أذكر الصيغ التركيبية لإثنين من الدياستيريومرات الناتجة من حمض لاكتيك $CH_3CHOHCOOH$ ، ثم عين الدياستيريومر غير القابل للحل . (ب) كيف تحضر حمض لاكتيك من الأسيتالدهيد CH_3CHO .

• (أ) 2 $CH_3CH(OH)COOH$ ⟶ سس ، راسيمى + ترانس ، ميزو

مركز تناسق (غير قابل للحل)

(ب)

$$CH_3CHO \xrightarrow[CN^-]{HCN} CH_3CH(OH)CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH(OH)COOH + NH_4^+$$

مسألة ١٧ — ٢٩ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج المتكونة من تفاعل دلتا — فاليرولاكتون مع :

(أ) $LiAlH_4$ ثم مع الماء ، (ب) NH_3 ، (جـ) CH_3OH ، و H_2SO_4 كحافز .

• (أ) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (ب) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CONH_2$ (جـ) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3$

مسألة ١٧ — ٣٠ تتفاعل الأحماض الأمينية بطريقة تماثل الأحماض الهيدروكسيلية . ما هى النواتج المتوقعة التى تتكون عند تسخين (أ) $H_2NCHRCOOH$ ، (ب) $RCH(NH_2)CH_2COOH$ ، (جـ) $RCH(NH_2)CH_2CH_2COOH$ (د) $RCH(NH_2)CH_2CH_2CH_2COOH$

• (أ) ثنائى كيتوبيبرازين (حلقة: HN — $C(R)(H)$ — $C(=O)$ — NH — $C(H)(R)$ — $C(=O)$)

(ب) $RCH{=}CHCOOH$ حمض الفا ، بيتا — غير مشبع

(جـ) جاما — لاكتا (حلقة: RCH — CH_2CH_2 — $C{=}O$ — NH)

(د) دلتا لاكتام (حلقة: $CH(R)$ — CH_2 — CH_2 — CH_2 — $C{=}O$ — NH)

١٧ — ٦ مشتقات حمض الكربونيك

مسألة ١٧ — ٣١ الأحماض الكربوكسيلية التالية غير ثابتة — وتوضح نواتج تفككها بين أقواس :

حمض كربونيك $(HO)_2C{=}O$ (CO_2+H_2O) ، حمض كرباميك H_2NCOOH (CO_2+NH_3) ، وحمض كلورو كربونيك $ClCOOH$ (CO_2+HCl) . بين كيف يمكن الحصول على المركبات الثابتة التالية من واحد أو أكثر من هذه الأحماض غير الثابتة ثم أذكر المركبات التى لم يذكر لها إسم شائع .

(أ) $Cl_2C{=}O$ فوسجين (ب) $(H_2N)_2C{=}O$ يوريا (جـ) $ClC(=O)OCH_3$ (د) $(CH_3O)_2C{=}O$ (هـ) $H_2NC(=O){-}OCH_3$

• (أ) كلوريد الحمض لحمض كلورو كربونيك . (ب) أميد حمض الكرباميك . (جـ) استر حمض كلورو كربونيك ، مثيل كلورو كربونات . (د) ثنائى استر حمض كربونيك ، مثيل كربونات (هـ) استر حمض كرباميك ، مثيل كربامات (تسمى يوراثان) .

مسألة ١٧ — ٣٢ أذكر إسم وصيغة الناتج العضوى المتكون من مول واحد من $COCl_2$ ، ٢ مول من (أ) $(C_2H_5)_2NH$ ، (ب) C_2H_5OH .

• يسلك الفوسجين $COCl_2$ مسلك ثنائى كلوريد حمض .

(أ) $C_2H_5NHC(=O)NHC_2H_5$ ن ، ن — ثنائى إثيل يوريا (ب) (إثيل كربونات) $C_2H_5OC(=O)OC_2H_5$

مسألة ١٧ — ٣٣ كيف تحضر المهدئ ميروبامات (أكوانيل ، ميلتون) .

$$H_2NC(=O)OCH_2C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)CH_2OC(=O){-}NH_2$$

وهو ثنائى يوراثان

$$EtOOC-CH_2-COOEt \xrightarrow[3.\ EtO^-,\ 4.\ PrBr]{1.\ EtO^-,\ 2.\ MeBr} EtOOC-C(Me)(Pr)-COOEt \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4} HOCH_2-C(Me)(Pr)-CH_2OH$$

$$Cl-CO-Cl + HOCH_2C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)CH_2OH + Cl-CO-Cl \longrightarrow Cl-COCH_2C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)CH_2OCO-Cl \xrightarrow[-2HCl]{+2NH_3} \text{الناتج}$$

٢ – مثيل – ٢ (ع – بروبيل) –
١,٣ – بروبان دايول

مسألة ١٧ – ٣٤ ما هي النواتج التى تتكون عند تفاعل مول واحد من اليوريا مع (أ) مول واحد ، (ب) مول ثان من أسيتات المثيل (أو كلوريد أسيتيل) ؟

$$CH_3COOCH_3 + H_2N-CO-NH_2 \xrightarrow{-CH_3OH} \underset{\text{Acetylurea}}{CH_3CO-NH-CO-NH_2} \xrightarrow[-CH_3OH]{CH_3COOCH_3}$$

$$CH_3CO-NH-CO-NH-COCH_3 + (CH_3CO)_2N-CO-NH_2$$

ن,ن – ثنائى أسيتيل يوريا (يوريد) — ن,ن – ثنائى أسيتيل يوريا

مسألة ١٧ – ٣٥ أذكر تركيب اليوريد الحلقى الذى يتكون عند تسخين اليوريا ومالونات الإثيل فى وجود $NaOC_2H_5$.

•

$$O{=}C(NH_2)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[NaOC_2H_5]{heat} O{=}C(NH-CO)_2CH_2 + 2C_2H_5OH$$

حمض باربتيوريك
(بيرميدين)

مسألة ١٧ – ٣٦ كيف تحضر باربيتال (مشتق ثنائى الإثيل لحمض باربتيوريك) من استر مالونيك ويوريا ؟

• تتم ألكلة استر مالونيك مرتين بمركب C_2H_5Br ليعطى استر ثنائى إثيل مالونيك اللازم .

$$H_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ C_2H_5Br]{1.\ Na^+OEt^-} (C_2H_5)HC(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ C_2H_5Br]{1.\ Na^+OEt^-}$$

$$(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{(HNH)_2C{=}O} 2EtOH + (C_2H_5)_2C(CO-NH)_2C{=}O$$

إثيل ثنائى إثيل مالونات — باربيتال

مسائل إضافية

مسألة ١٧ – ٣٧ كيف يمكن لكلوريد آسيل مثل CH_3COCl أن (أ) يختزل إلى الأسيتالدهيد CH_3CHO ، (ب) يختزل إلى CH_3CH_2OH ، (جـ) يكون استر $CH_3COOC_2H_5$ ، (د) يتحول إلى ن – مثيل – أسيتاميد $CH_3CONHCH_3$ ؟

• (أ) تتم المدرجة فى وجود البلاديوم Pd المرسب عليه $BaSO_4$ لتقليل نشاطه . (ب) اختزل بواسطة $LiAlH_4$ ثم استخدم حمضاً مخففاً H_3O^+ . (جـ) أضف C_2H_5OH . (د) أضف CH_3NH_2 .

مسألة ١٧ – ٣٨ كيف تحضر الأنهيدريد المختلط من حمضى أسيتيك وبروبيونيك ؟

• تحضر الأنهيدريدات المختلطة

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

يتفاعل كلوريد الحمض لأحد الأحماض مع ملح الكربوكسيلات لحمض الآخر . استخدم CH_3COCl مع CH_3CH_2COONa أو CH_3COONa مع CH_3CH_2COCl ، ومثال ذلك :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + Na^{+-}O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 + Na^+Cl^-$$

مسألة ١٧ – ٣٩ استخدم $^{14}CH_3CH_2OH$ لتخليق $^{14}CH_3CONH_2$.

$$^{14}CH_3CH_2OH \xrightarrow[KMnO_4]{acid} {}^{14}CH_3COOH \xrightarrow{PCl_3} {}^{14}CH_3COCl \xrightarrow{NH_3} {}^{14}CH_3CONH_2$$

مسألة ١٧ – ٤٠ أذكر أسماء المركبات التالية .

(أ) $CH_3OOC-CH(CH_3)-CH_2-COOCH_3$

(ب) [أنهيدريد ٣ – مثيل فثاليك: حلقة بنزين عليها CH_3 ملتحمة بحلقة $C(=O)-O-C(=O)$]

(جـ) [حلقة بنزين ملتحمة بحلقة $C(=O)-N(CH_3)-C(=O)$]

(د) $COOC_2H_5-COOC_2H_5$

(هـ) $CH_3CH_2-C(=O)-N(CH_3)_2$

(و) $CH_3-NH-C(=O)-NH-CH_3$

(ز) $(CH_3)_2NC(=O)NH_2$

• (أ) مثيل ألفا – مثيل سكسينات (ثنائى مثيل ٢ – مثيل بيوتان دايوات) ، (ب) أنهيدريد ٣ – مثيل فثاليك ، (جـ) ن – مثيل فثاليميد ، (د) ثنائى إثيل أوكسالات (إثيل إيثان دايوات) (هـ) ن،ن – ثنائى مثيل – بروباناميد ، (و) ن ، ن' – ثنائى مثيل يوريا (ز) ن ، ن – ثنائى مثيل يوريا .

مسألة ١٧ – ٤١ كيف تميز عن طريق الاختبارات الكيميائية (أ) CH_3COCl عن $(CH_3CO)_2O$ (ب) نتروبنزين عن بنزاميد .

• (أ) ينطلق HCl بتأثير الماء على CH_3COCl ، ويكشف عنه بتكوين راسب أبيض من AgCl عند إضافة $AgNO_3$. (ب) تنطلق النشادر عند تسخين الأميد مع NaOH المائى ، ويكشف عنها بالرائحة وبورقة عباد الشمس المبللة أو بورق pH .

مسألة ١٧ — ٤٢ أذكر إسم الناتج أو أسماء النواتج العضوية الرئيسية التي تتكون في التفاعلات التالية :

(أ) $C_6H_5COOCH_3$ + excess $CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$, then H_3O^+

(ب) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + C_6H_5COCl$ (جـ) $HCOOCH_2(CH_2)_4CH_3 + NH_3$

(د) $CH_3CH_2CH_2COCl + CH_3CH_2COONa$ (هـ) $C_6H_5COBr + 2C_6H_5MgBr$, then H_3O^+

• (أ) $C_6H_5C(OH)(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ ٥ — فنيل — ٥ نونانول (ب) $C_6H_5COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ بنزوات إيسواميل (جـ) $HCONH_2$ + $HO(CH_2)_5CH_3$ فورماميد ١ — هكسانول

(د) $CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$ أنهيدريد بروبيونيك بيوتيريك (هـ) $(C_6H_5)_3COH$ ثلاثي فنيل ميثانول

مسألة ١٧ — ٤٣ أذكر إسم وتركيب الناتج العضوي الرئيسي الذي يتكون عند : (أ) تسخين $H_2C{=}CHCH_2I$ مع NaCN (ب) تسخين $CH_3CH_2CONH_2$ مع P_2O_5 ، (جـ) تفاعل باوا — يودو بنزيل بروميد مع CH_3COOAg ، (د) نيترة البنزاميد .

• (أ) سيانيد أليل أو ٣ — بيوتين نتريل ، $CH_2{=}CH.CH_2.CN$ ، (ب) بروبيونتريل أو سيانيد إثيل CH_3CH_2CN (نزع ماء داخلي) ، (جـ) باوا — يودو بنزيل أسيتات $p\text{-}IC_6H_4CH_2OCOCH_3$ (د) ميتا — نتروبنزاميد $m\text{-}NO_2C_6H_4CONH_2$ (مشتقات الأحماض الكربوكسيلية توجه ميتا أثناء الاستبدال النيوكليوفيلي) .

مسألة ١٧ — ٤٤ أذكر خطوات التحضيرات التالية : (أ) ١ — فنيل بروبان من حمض بيتا — فنيل بروبيونيك ، (ب) حمض بيتا — بنزويل بروبيونيك من البنزين وحمض سكسينك .

• (أ) التغير النهائي هو $COOH \to CH_3$

$$\underset{\text{حمض بيتا — فنيل بروبيونيك}}{PhCH_2CH_2COOH} \xrightarrow{LiAlH_4} PhCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} PhCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} \underset{\text{١ — فنيل بروبان}}{PhCH_2CH_2CH_3}$$

(ب)

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{heat} \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad\quad\; O \\ CH_2-CO \end{matrix} \xrightarrow{C_6H_6\,(AlCl_3)} C_6H_5-COCH_2CH_2COOH$$

مسألة ١٧ — ٤٥ كيف تحضر حمض ألفا — مثيل بيوتيريك من الإيثانول .

• أدخل مجموعة COOH الموجودة في المركب $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ عن طريق ذرة كلور ، ثم استكمل الهيكل الكربوني ذي ذرات الكربون الأربع .

$$C-C-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}-C$$

باستخدام تفاعل جرينيارد .

(١) (استخدمه فى خطوة ٣) $C_2H_5OH \xrightarrow{PBr_3} C_2H_5Br \xrightarrow[ether]{Mg} C_2H_5MgBr$

(٢) (استخدمه فى خطوة ٣) $C_2H_5OH \xrightarrow[\Delta, Cu]{oxid.} CH_3CH{=}O$ (١٩٩

(٣)

$$CH_3CH{=}O + C_2H_5MgBr \longrightarrow CH_3CH(O^-(MgBr)^+)CH_2CH_3 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH(OH)CH_2CH_3$$

$$\xrightarrow{PCl_3} CH_3CH(Cl)CH_2CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3CH(MgCl)CH_2CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} CH_3CH(COOH)CH_2CH_3$$

مسألة ١٧ — ٤٦ ما هى المركبات التى تتكون عند تسخين (أ) حمض ١,١,٢ — سيكلو هكسان ثلاثى كربوكسيليك ، (ب) حمض ١,١,٢ — سيكلو بيوتان ثلاثى كربوكسيليك .

• (أ)

$$\text{cyclohexane-1,1,2-(COOH)}_3 \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} \text{cyclohexane-1,2-(COOH)}_2 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \text{anhydride}$$

سس وترانس حمض سيكلو هكسان — ١,٢ — ثنائى كربوكسيليك .

سس وترانس أنهيدريد

(ب)

$$\text{cyclobutane-1,1,2-(COOH)}_3 \xrightarrow[-CO_2,\ -H_2O]{\Delta} \text{cyclobutane-1,2-(COOH)}_2 + \text{anhydride}$$

ترانس — ١,٢ — سيكلوبيوتان ثنائى كربوكسيليك

سس أنهيدريد

لا يمكن لحمض ترانس ثنائى كربوكسيليك أن يكون الأنهيدريد ، نظراً لعدم إمكانية ادماج حلقتين من أربع أو خمس ذرات معاً على هيئة ترانس .

مسألة ١٧ — ٤٧ إذا اختزل جاما — بيوتيرولاكتون بواسطة $LiAlH_4$ ثم حمض الناتج ، فما هو المركب النهائى المتوقع ؟

$$H_2C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{=}O \ (\text{ring via } O) \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} H_2C(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

١,٤ — بيوتان دايول

مسألة ١٧ — ٤٨ وضح الهاليد أو الهاليدات التى يلزم استخدامها فى تخليق استر المالونيك لكل من :

(أ) حمض ٢ — مثيل بيوتانويك ، (ب) حمض ٢ — بنزيل — ٣ — فنيل بروبانويك ، (جـ) حمض بيوتيريك (د) حمض ١,٦ — هبتادايين — ٤ — كربوكسيليك .

• (أ) $\boxed{CH_3CH_2}CHCOOH$ ($\boxed{CH_3}$) from CH_3Br, C_2H_5Br (ب) $\boxed{PhCH_2}CHCOOH$ ($\boxed{CH_2Ph}$) from $2PhCH_2Br$

(جـ) $\boxed{CH_3CH_2}CH_2COOH$ from C_2H_5Br (د) $\boxed{H_2C{=}CHCH_2}CHCOOH$ ($\boxed{CH_2CH{=}CH_2}$) from $2CH_2{=}CHCH_2Br$

مسألة ١٧ – ٤٩ بين كيف تستخدم الفوسجين ،

$$Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

لتحضير كل من (أ) اليوريا ، (ب) مثيل كربونات ، (جـ) إثيل كلورو كربونات ، (د) إثيل ن – إثيل كرباماات (يوراثان) ، (هـ) إثيل إيسوسيانات ($C_2H_5-N{=}C{=}O$) .

• (أ) $COCl_2 \xrightarrow{NH_3} NH_2CONH_2$ (٢٠٠٤)

(ب) $COCl_2 \xrightarrow{2CH_3OH} CH_3-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$ (٢٠٠٥)

(جـ) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5OH\ (1\ mole)} C_2H_5O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$

(د) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5NH_2} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$

(هـ) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5NH_2} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{heat} C_2H_5-N{=}C{=}O$

مسألة ١٧ – ٥٠ أذكر نواتج تفاعل $PhCONH_2$ مع كل من (أ) $LiAlH_4$ ثم H_3O^+ ؛ (ب) P_2O_5 (مسألة ١٧ – ٤٣ (ب)) ؛ (جـ) $NaOH$ المائي الساخن ؛ (د) HCl المائي الساخن .

• (أ) $PhCH_2NH_2$ ؛ (ب) $PhCN$ بنزونتريل (سيانيد فنيل) ؛ (جـ) $PhCOONa+NH_3$ ؛ (د) $PhCOOH+NH_4Cl$

مسألة ١٧ – ٥١ ارسم جدولا لتخليق استر اسيتواسيتيك للمركبات المذكورة فيما بعد موضحاً :

(١) تركيب الناتج (٢) RX ، $R'X$ اللازمة ، (٣) ما إذا كان يجب إجراء التحلل المائي بهيدروكسيد الصوديوم المخفف أو المركز ، (٤) ما إذا كانت إزالة مجموعة الكربوكسيل تحدث بعد التحلل المائي : (أ) مثيل إثيل كيتون ، (ب) حمض ٢ – مثيل بيوتانويك (جـ) ٣ – إثيل – ٤ – مثيل بنتانون ، (د) حمض ٢،٤ – ثنائي مثيل بنتانويك ، (هـ) ٣ – مثيل – ٢ – بيوتانون ، (و) حمض بيتا – فنيل بروبيونيك .

• أنظر جدول ١٧ – ٢ .

جدول ١٧ — ٢

التركيب	RX	R'X	NaOH	إزالة الكربوكسيل
(أ) $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_2\boxed{CH_3}$	CH_3Br	لا يوجد	مخفف	نعم
(ب) $\boxed{CH_3CH_2}CH(\boxed{CH_3})\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}OH$	CH_3Br	C_2H_5Br	مركز	لا
(جـ) $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\,C(H)(\boxed{CH(CH_3)_2})(\boxed{CH_2CH_3})$	C_2H_5Br	$i\text{-}C_3H_7Br$	مخفف	نعم
(د) $\boxed{(CH_3)_2CHCH_2}CH(\boxed{CH_3})\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}OH$	CH_3Br	$i\text{-}C_4H_9Br$	مركز	لا
(هـ) $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH(\boxed{CH_3})\boxed{CH_3}$	CH_3Br	CH_3Br	مخفف	نعم
(و) $\boxed{C_6H_5CH_2}CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2Br$	لا يوجد	مركز	لا

مسألة ١٧ — ٥٢ كيف تحضر المهدىء سيكونال ، حمض ٤ — أليل — ٤ — (٢ — بنتيل) باربتيوريك من استر المالونيك واليوريا .

$$O{=}C\begin{matrix}NH{-}CO\\NH{-}CO\end{matrix}C\begin{matrix}CH_2CH{=}CH_2\\CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3\end{matrix}$$

• أولا :

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ CH_2=CHCH_2Br]{1.\ NaOEt} \underset{CH_2CH=CH_2}{\overset{|}{CH}}(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3]{1.\ NaOEt} \begin{matrix}CH_3CHCH_2CH_2CH_3\\ |\\ C(COOC_2H_5)_2\\ |\\ CH_2CH=CH_2\end{matrix}$$

ثم يتم تكثيف هذا الناتج مع اليوريا :

$$\underset{\text{Urea}}{O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}} + \begin{matrix}C_2H_5O{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\\C_2H_5O{-}\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}\end{matrix}C\begin{matrix}CH_2CH{=}CH_2\\CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3\end{matrix} \xrightarrow[heat]{NaOC_2H_5} \text{سيكونال} + 2C_2H_5OH$$

مسألة ١٧ – ٥٣ هل يمكن تخليق ٣،٣ – ثنائي مثيل – ٢ – بيوتانون (بيناكولون) $CH_3COC(CH_3)_3$ ، من استر أسيتو أسيتيك .

• لا . يحتوى البيناكولون على ذرة كربون – الفا بها ثلاث مجموعات CH_3 . ويستخدم استر اسيتو أسيتيك لتحضير مثيل كيتونات أحادية وثنائية الألكيل . ويحضر هذا المركب بتعديل بيناكول – بيناكولون المركب $(CH_3)_2COHCOH(CH_3)_2$.

مسألة ١٧ – ٥٤ تعرف على المركبات من (A) إلى (E) فى التتابع

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{PCl_3} (A) \xrightarrow{(B)} C_6H_5CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} (C) \xrightarrow{H_2/Ni} (D) \xrightarrow{(E)} C_6H_5CH_2NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHCH_2C_6H_5$$

(A) C_6H_5COCl, (B) NH_3, (C) C_6H_5CN, (D) $C_6H_5CH_2NH_2$, (E) $COCl_2$.

مسألة ١٧ – ٥٥ استخدم استر أسيتو أسيتيك (AAE) وأى هاليد الكيل أو ثنائى هاليد لتحضير :

(أ) $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ ، (ب) سيكلوبيوتيل مثيل كيتون ، (جـ) $CH_3COCH_2CH_2CH_2COCH_3$ ، (د) ١،٢ – ثنائى أسيتيل سيكلوبنتان .

• فى جميع هذه المركبات يكون الجزىء الناشىء من AAE هو

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-$$

وبوضع هذا الجزء فى دائرة ، نحصل على بقية الجزىء الناشىء من هاليد الألكيل .

(أ)

$$\boxed{CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2}-\boxed{CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3}$$

يتم ارتباط جزيئين من AAE عند مجموعة CH_2 الحمضية فى كل منهما باستخدام NaOEt واليود I_2 .

$$2CH_3COCH_2COOEt \xrightarrow[2.\ I_2]{1.\ 2NaOEt} \begin{matrix} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CHCOOEt \\ | \\ CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CHCOOEt \end{matrix} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ dil.\ OH^-} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CO_2$$

(ب)

$$\square-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

نحتاج إلى ثلاث ذرات من الكربون فى المركب الهالوجينى ، وترتبط ذرتا الكربون الطرفيتان بمجموعة CH_2 الحمضية فى AAE . والهاليد هو $BrCH_2CH_2CH_2Br$

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{COOEt}{|}}{C}H_2 + \begin{matrix} BrCH_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad CH_2 \\ \quad\diagup \\ BrCH_2 \end{matrix} \xrightarrow{2NaOEt} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{COOEt}{|}}{C}\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ \end{matrix}\!\!\!\!\!\begin{matrix} \\ CH_2 \\ \end{matrix}\!\!\!\!\!\begin{matrix} \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ dil.\ NaOH} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}\!\!\diamond + CO_2$$

(جـ) $CH_3COCH_2-CH_2-CH_2COCH_3$

أربط جزيئين من AAE خلال المجموعة CH_2 الحمضية في كل منهما مع ٢ مول من NaOEt ومول واحد من $BrCH_2Br$

$$2\,CH_3COCH(COOEt)H + CH_2Br_2 \xrightarrow{2NaOEt} (CH_3CO-CH(COOEt))_2CH_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} (CH_3CO-CH_2)_2CH_2 + 2CO_2 + 2EtOH$$

(د) 1,2-diacetylcyclopentane (ring: $H(COCH_3)C-CH_2-C(COCH_3)H-CH_2-CH_2$)

يتم أولا ربط جزيئين من AAE معاً بمول واحد من $BrCH_2CH_2Br$ ، ثم تقفل الحلقة بواسطة $BrCH_2Br$.

$$2\,CH_3COCH(COOEt)H + BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{2NaOEt} CH_3COCH(COOEt)CH_2CH_2CH(COOEt)COCH_3 \xrightarrow[2.\ CH_2Br_2]{1.\ NaOEt}$$

$$\text{cyclo-}[CH_3CO-C(COOEt)-CH_2-CH_2-C(COOEt)(COCH_3)-CH_2] \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} \text{cyclo-}[CH_3CO-CH-CH_2-CH_2-CH(COCH_3)-CH_2] + 2CO_2 + 2EtOH$$

مسألة ١٧ — ٥٦ اقترح تخليقاً للمركب $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ من $(CH_3)_3CCH{=}CH_2$

- تؤدى محاولة نزع الماء مباشرة من الكحول إلى حدوث تعدل في الأيون الوسيط R^+ ، ويكون الناتج الرئيسي في هذه الحالة $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$. ولتجنب ذلك يسخن أستر الأسيتات لهذا الكحول تسخيناً شديداً .

$$CH_3COCl + (CH_3)_3CCHOHCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH(OCOCH_3)CH_3 \xrightarrow{\Delta} \text{product}$$

مسألة ١٧ — ٥٧ أذكر الاستر أو خليط الاسترات اللازمة لتحضير ما يلي بواسطة تكاثف كليزن

(أ) $C_6H_5CH_2CH_2C(=O)-CH(CH_2C_6H_5)COOEt$ (ب) $EtOC(=O)-C(=O)-CH(CH_3)COOEt$ (جـ) $H-C(=O)-CH(C_6H_5)COOEt$

- تتكون الرابطة في تكاثف كليزن بين ذرة كربون الكربونيل وذرة الكربون — ألفا بالنسبة لمجموعة COOR تصرف وكأنك تعمل بطريقة عكسية بكسر الرابطة C—C وإضافة OR إلى ذرة كربون الكربونيل ، ثم تضاف ذرة هيدروجـ

إلى ذرة الكربون الأخرى . وتعتبر تكاثفات كليزن المختلطة ذات قيمة عملية إذا كان أحد الاسترات لا يحتوى على ذرة هيدروجين — ألفا .

(أ)

$$C_6H_5CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(CH_2C_6H_5)COOEt \xleftarrow[2.\ -EtOH]{1.\ NaOEt} C_6H_5(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + H-CH(CH_2C_6H_5)COOEt$$

Ethyl 3-phenylpropanoate

(ب)

$$EtO-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH(CH_3)COOEt \xleftarrow[2.\ -EtOH]{1.\ NaOEt} EtO-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OEt + H-CH(CH_3)-COOEt$$

Ethyl oxalate   Ethyl propanoate

(جـ)

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(C_6H_5)COOEt \xleftarrow[2.\ -EtOH]{1.\ NaOEt} H-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OEt + H-CH(C_6H_5)COOEt$$

Ethyl formate   Ethyl phenylacetate

مسألة ١٧ — ٥٨ هل يمكن تحضير الكيتونات الآتية بواسطة تخليق استر أسيتو أسيتيك ؟

وضح ذلك . (أ) $CH_3COCH_2C_6H_5$ ، (ب) $CH_3COCH_2C(CH_3)_3$

• (أ) لا . C_6H_5Br مركب أروماتى ولا يتفاعل فى استبدال S_N2 . (ب) لا . المركب $BrC(CH_3)_3$ بروميد ٣° . وهو يتفاعل عن طريق الإزالة بدلا من الاستبدال .

مسألة ١٧ — ٥٩ مركب لا حلقى $C_6H_{12}O_2$ يعطى حزما قوية عند ١٧٤٠ سم$^{-1}$ ، ١٢٥٠ سم$^{-1}$ ، ١٠٦٠ سم$^{-1}$ ، ولا تظهر له حزم عند ترددات تزيد على ٢٩٥٠ سم$^{-1}$. وتوجد بطيف الرنين النووى المغنطيسى لهذا المركب إشارتان مفردتان عند $\delta =$ ٣,٤ (ذرة هيدروجين واحدة) ، عند $\delta =$ ١,٠ (ثلاث ذرات هيدروجين) ، فما هو هذا المركب .

• درجة التشبع الوحيدة ترجع إلى مجموعة كربونيل كما يتبين من حزمة طيف الأشعة تحت الحمراء عند ١٧٤٠ سم$^{-1}$. ويدل عدم وجود حزم فوق ٢٩٥٠ سم$^{-1}$ على غياب مجموعة الهيدروكسيل OH . وبهذا فان المركب ليس كحولا ولا حمضاً كربوكسيليا. ومما يزيد فى احتمال أن يكون المركب استرا ظهور حزمة فى الأشعة تحت الحمراء عند ١٢٥٠ سم$^{-1}$ ، ١٠٦٠ سم$^{-1}$ (امتداد C—O) . وظهور إشارتين مفردتين فى الرنين النووى المغنطيسى يوضح وجود نوعين من ذرات الهيدروجين . ويعنى التكامل ١ : ٣ أن ذرات الهيدروجين الإثنى عشرة توجد بنسبة ٣ : ٩ ، وتعنى الإشارة عند $\delta =$ ٣,٤ وجود مجموعة $CH_3—O$. كذلك توجد البروتونات التسعة المتكافئة عند $\delta =$ ١,٠ فى ثلاث مجموعات CH_3 غير مرتبطة بمجموعة ساحبة للإلكترونات . وتحقق مجموعة البيوتيل الثلاثية $(CH_3)_3C—$ هذه المتطلبات . والمركب هو $(CH_3)_3CCOOCH_3$ ثلاثى مثيل أسيتات المثيل أو مثيل بفالات .

مسألة ١٧ — ٦٠ تنبأ بالقمة الأساسية (أكثرها وضوحاً) فى طيف الكتلة للمركب المذكور فى مسألة ١٧ — ٥٩ .

• الأيونات الأصلية فى الأسترات تشبه مثيلتها فى مشتقات الأحماض الأخرى وفى الأحماض الكربوكسيلية فى أنها تتكسر إلى أيونات أسيليوم .

$$\left[(CH_3)_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3\right]^{+\cdot} \longrightarrow (CH_3)_3CC{\equiv}O^{+} + \cdot OCH_3 \text{ or } CH_3C\cdot + \overset{+}{O}{\equiv}COCH_3$$

والقمة الأساسية يجب أن تكون m/e = ٨٥ أو ٥٩ .

مسألة ١٧ — ٩١ فسر تفاعل $(R)\text{-}CH_3CHBrCOO^-Na^+$ مع هيدروكسيد الصوديوم لتكوين $(R)\text{-}CH_3CHOHCOO^-Na^+$

• عند استبدال ذرة Br بواسطة مجموعة OH لا يحدث تغير فى الأولويات (أنظر ص ٧٨) . وعلى هذا الأساس ، وبما أن كلا الهيئتين الفراغيتين عبارة عن (R) فان هذا يدل على الاحتفاظ بالهيئة بدلا من الإنقلاب المتوقع فى تفاعلات S_N2 . ومن المعتقد أن مجموعة COO^- تساهم فى استبدال البروم أولا مع حدوث انقلاب لتعطى ألفا — لاكتون غير ثابت ، ثم تقوم مجموعة OH^- بمهاجمة الألفا — لاكتون محدثة انقلابا ثانياً مع تكوين الناتج . ويؤدى الإنقلابان إلى حدوث احتفاظ بالهيئة الفراغية . ويسمى التدخل بواسطة المجموعة المجاورة « مساهمة المجموعة المجاورة » ، ويؤدى دائماً إلى الاحتفاظ بالهيئة الفراغية .

$$CH_3-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-C{\lesssim}^{O}_{O}\,^- \xrightarrow[-Br^-,\ (S_N2)]{\text{inversion}} \left[CH_3-\underset{\ \ O}{\overset{H}{C}}-C{=}O\right] \xrightarrow[\text{inversion},\ (S_N2)]{OH^-} CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-C{\lesssim}^{O}_{O}\,^-$$

(R) (S) ألفا — لاكتون غير ثابت (R)

مسألة ١٧ — ٩٢ تعطى الأحماض غير العضوية مثل $HOCl$،H_3PO_4،H_2SO_4 (حمض الهيبوكلوروز) استرات . أكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) كبريتات ثنائى المثيل ، (ب) فوسفات ثلاثى البنزيل ، (ج) فوسفات ثنائى الفنيل الهيدروجينية ، (د) هيبوكلوريت البيوتيل الثلاثى ، (هـ) كبريتات اللوريل الهيدروجينية (كحول اللوريل هو $n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2OH$) (و) لوريل كبريتات الصوديوم .

استبدال ذرة الهيدروجين فى مجموعة OH فى حمض يعطى الاستر

(أ) $CH_3O-\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-OCH_3$ (ب) $(PhCH_2O)_3P{-}O$ (ج) $(PhO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH$ (د) $(CH_3)_3COCl$

(هـ) $n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2O\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-OH$ (و) $n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2OSO_2O^-Na^+$ (منظف صناعى) .

مسألة ١٧ — ٩٣ تعتبر كبريتات ثنائى الألكيل عوامل ألكلة جيدة . (أ) أكتب معادلة لتفاعل كبريتات ثنائى المثيل مع C_6H_5OH فى وجود NaOH . (ب) اشرح السبب فى أن كبريتات ثنائى المثيل عامل مثيلة جيد .

(أ) $C_6H_5OH \xrightarrow{OH^-} C_6H_5O^- \xrightarrow{CH_3\text{-}OSO_2OCH_3} C_6H_5OCH_3 + {}^-OSO_2OCH_3$

أنيسول — أنيون كبريتات مثيل

(ب) أنيون كبريتات المثيل ($CH_3OSO_3^-$) هو القاعدة القرينة لحمض قوى هو حمض مثيل كبريتيك (CH_3OSO_3H) وهى قاعدة ضعيفة جداً ومجموعة تاركة جيدة .

مسألة ١٧ – ٦٤ فسر السبب فى أن فوسفات ثلاثى الألكيل تتحلل بسهولة فى وجود OH^- إلى أملاح فوسفات ثنائى الألكيل ، فى حين أن كلا من فوسفات ثنائى الألكيل الهيدروجينية ، وفوسفات أحادى الألكيل الهيدروجينية تقاوم التحلل القلوى .

$$HO^- + RO{-}P(OR)_2{-}O \longrightarrow HOR + [(RO)_2PO_2]^-$$

dialkyl phosphate

$$HO^- + HO{-}P(OR)_2{-}O \longrightarrow H_2O + [(RO)_2PO_2]^-$$

$$2HO^- + HO{-}P(OH)(OR){-}O \longrightarrow 2H_2O + [RO{-}PO_3]^{2-}$$

$$\left.\begin{matrix}[(RO)_2PO_2]^- \\ [(RO)_2PO_2]^- \\ [RO{-}PO_3]^{2-}\end{matrix}\right\} + HO^- \not\longrightarrow$$

وتعتبر الفوسفات الهيدروجينية أحماضاً قوية ، وهى تتفاعل مع القواعد لتعطى أنيونات (قواعد قرينة) . ويحول التنافر بين الأصناف المشحونة بشحنة سالبة دون حدوث تفاعل آخر بين هذه الأنيونات وأيون OH^- .

الفصل الثامن عشر

الأمينـــات

١٨ – ١ مقدمة وتسمية

الأمينات مشتقات الكيلية أو أريلية للنشادر NH_3 وينتج عن استبدال ذرة أو ذرتين أو ثلاث ذرات من الهيدروجين فى جزىء النشادر تكوين أمينات أولية (١°) أو ثانوية (٢°) أو ثلاثية (٣°) على الترتيب .

NH_3 نشادر

أمين ١°	أمين ٢°	أمين ٣°
RNH_2 (e.g. CH_3NH_2)	$ArNH(R)$ ($C_6H_5NH(CH_3)$)	R_3N ($(CH_3)_3N$)
$ArNH_2$ ($C_6H_5NH_2$)	$R-NH-R'$ ($C_2H_5NH(CH_3)$)	$Ar-N(R)-R'$ ($C_6H_5N(C_2H_5)-CH_3$)

وتسمى الأمينات بتجميع إسم كل مجموعة متصلة بذرة النتروجين فى كلمة واحدة مع المقطع أمين ، والمركب $(C_6H_5)_2N\text{-}CH_3$ هو مثيل ثنائى فنيل أمين . وتسمى الأمينات كذلك باضافة السابقة أمينو – أو ن – الكيل أمينو – أو ن ، ن – ثنائى الكيل أمينو أمام إسم السلسلة الرئيسية .

وللأمينات الأروماتية والحلقية أسماء شائعة فى أغلب الأحيان ، مثل الأنيلين $C_6H_5NH_2$ ، وبارا – طولويدين $p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ وبيريدين (مسألة ١٨ – ١ (ز)) .

وكما استخدمت طريقة « أوكزا » فى تسمية الأثيرات (مسألة ١٤ – ٣٥) ، تستخدم طريقة (إزا) بالنسبة للأمينات . ويسمى ثنائى ع – بروبيل أمين $CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_3$ باسم ٤ – إزاهبتان ، والبيريدين هو أزا سيكلوهكسان .

ويمكن استبدال ذرات الهيدروجين الأربع فى NH_4^+ ليعطى أيون أمونيوم رباعى (٤°) أو رباعى الكيل (رباعى أريل) أمونيوم .

$$C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\ OH^-$$ (ترايتون ب)

وترايتون ب هو هيدروكسيد بنزيل ثلاثى مثيل أمونيوم

مسألة ١٨ – ١ أذكر أسماء الأمينات التالية ثم صنفها .

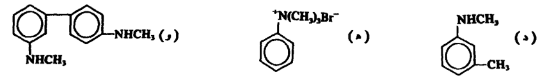
(أ) $(CH_3)_2NH$ (ب) $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2$ (جـ) $C_6H_5N(CH_3)_2$

(د) $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$ (هـ) $CH_3NHCH(CH_3)CH_2CH_3$ (و) $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$

(ز) حلقة بيبريدين عليها NH_2 وعلى ذرة N مجموعة CH_3 (ح) $CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$

• (أ) ثنائي مثيل أمين ٢°، (ب) ثنائي مثيل أيسوبروبيل‌أمين ٣°، (جـ) ن،ن – ثنائي مثيل أنيلين ٣°، (ن تبين الاستبدال على النتروجين)، (د) ١،٣ – ثنائي أمينو بروبان (أو ثلاثي مثيلين ثنائي الأمين) وكلاهما ١°، (هـ) ٢ – (ن – مثيل أمينو) بيوتان ٢°، (و) ٢،٥ – ثنائي إزا هكسان، وكلاهما ٢°، (ز) ٣ – أمينو – ن – مثيل بيبريدين أو ١ – مثيل – ٣ – أمينو – ١ – ازاسيكلو هكسان، ١° (ن في NH_2) و ٣°، (ح) ع – بروبيل ثلاثي مثيل امونيوم كلوريد، ٤°.

مسألة ١٨ – ٢ أذكر أسماء كل من (أ) CH_3NHCH_3، (ب) $CH_3NHCH(CH_3)_2$، (جـ) $CH_3CH_2CHNH_2COOH$،



• (أ) ثنائي مثيل أمين، (ب) مثيل أيسوبروبيل أمين، أو ٢ – (ن – مثيل أمينو) بروبان، (جـ) حمض ٢ – أمينو بيوتانويك، (د) ن – مثيل – ميتا – طولويدين أو ٣ – (ن – مثيل أمينو) طولوين (هـ) بروميد ثلاثي مثيل أنيلينيوم، (و) ٣،٤′ – ن،ن′ – مثيل أمينو باي فنيل (لاحظ استخدام ن، ن′ لبيان ذرات النتروجين المختلفة على الحلقات المنفصلة).

مسألة ١٨ – ٣ يغلي ثلاثي مثيل أمين $(CH_3)_3N$ عند ٣°م، ويغلي ع – بروبيل أمين $CH_3CH_2CH_2NH_2$ عند ٤٩°م، رغم أن لكليهما نفس الوزن الجزيئي. اشرح السبب في اختلاف درجات الغليان.

• يحتوي ع – بروبيل أمين على ذرتي هيدروجين مرتبطتين بذرة النتروجين، مما يؤدي إلى وجود رابطة هيدروجينية بين الجزيئات، ويتسبب في ارتفاع درجة الغليان.

$$CH_3CH_2CH_2{-}\underset{|}{\overset{H}{N}}{-}H{\cdots}\underset{H}{\overset{H}{N}}{-}CH_2CH_2CH_3$$

ويحدث مثل هذا التجمع في الأمينات ٢°. ولا يمكن للمركب $(CH_3)_3N$ (٣°) الذي لا يحتوي على ذرات هيدروجين مرتبطة بالنتروجين، أن يكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته، وهو لا يتجمع (أنظر أيضاً مسألة ٤ – ٢٨).

مسألة ١٨ – ٤ أي من المركبين ع – بروبيل أمين أو ع – بروبانول له نقطة غليان أعلى؟

• الرابطة الهيدروجينية والتجمع بين الجزيئي لهما تأثير أكبر بالنسبة لذرة الأكسجين الأكثر سالبية (٣٫٥) عنهما في حالة النتروجين (٣٫١) ويغلي الكحول عند ٩٧°م بينما يغلي ع – بروبيل أمين عند ٤٩°م.

١٨ – ٢ تحضير الأمينات

ألكلة NH_3، RNH_2، R_2NH بواسطة RX (مسألة ٧ – ٧ (و)).

خطوة ١ $RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+X^-$ (تفاعل S_N2)

ملح أمونيوم

خطوة ٢ $RNH_3^+X^- + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4^+X^-$

الألكلة الثنائية والثلاثية والرباعية :

$$\underset{1°}{RNH_2} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{2°}{R_2NH} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{3°}{R_3N} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{4°}{R_4N^+X^-}$$

ملح أمونيوم

وعندما تكون $RX = Me\,I$ يسمى هذا التتابع « المثيلة الاستنفادية » exhaustive methylation .

ألكلة الأميدات ، تخليق جابرييل للأمينات ١° :

فثاليميد — :N-H $\xrightarrow[-H^+]{OH^-}$:N:⁻ (ملح) $\xrightarrow[S_N2]{R{:}X,\ -X^-}$ N—R $\xrightarrow[H_2O]{2KOH}$ $C_6H_4(COO^-K^+)_2$ + RNH_2

اختزال المركبات المحتوية على النتروجين :

١ — مركبات النترو

$$\underset{\text{نتروبنزين}}{C_6H_5NO_2} \xrightarrow[\text{or } H_2/Pt]{1.\ Zn,\ HCl;\ 2.\ OH^-} \underset{\text{انيلين}}{C_6H_5NH_2}$$

ميتا — ثنائي نتروبنزين $\xrightarrow{NH_4SH}$ ميتا — نترو أنيلين . (تختزل مجموعة NO_2 واحدة فقط) .

٢ — النتريلات

$$RCN \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

٣ — الأميدات

$$RC(=O)—NR_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NHR_2 \quad (R = H, alkyl, aryl)$$

٤ — الأوكزيمات

$$\text{cyclohexanone} \xrightarrow{H_2NOH} \underset{\text{أوكزيم}}{\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{NOH}} \xrightarrow[C_2H_5OH]{Na} \underset{\text{سيكلوهكسيل أمين}}{C_6H_{11}NH_2}$$

٥ — المركبات الكربونيلية :

$$CH_3CH{=}O \xrightarrow{NH_3,\ H_2/Ni} CH_3CH_2NH_2 \quad \text{(اختزال أميني)}$$

$$CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_3 \quad (1° \rightarrow 2° \text{ amine})$$

$$RNH_2 + 2\,H_2C{=}O + 2HCOOH \longrightarrow RN(CH_3)_2 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (\text{Dimethylation of } 1° \text{ amine})$$

تدهور الأميدات لهوفمان : Hofmann Degradation of Amides

$$RCONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow RNH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

(يحتوى الأمين على ذرة كربون واحدة أقل من الأميد)

خطوة ١

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}H_2 \xrightarrow[(Br_2, OH^-)]{OBr^-} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{N}}{-}Br + OH^-$$

ن — بروموأميد

خطوة ٢

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{N}}{-}Br + OH^- \longrightarrow \left[R{-}\underset{\underset{:\ddot{O}:}{|}}{C}{=}\ddot{N}{-}Br \longleftrightarrow R{-}\underset{\underset{:\ddot{O}:^-}{|}}{C}{=}\ddot{N}{-}Br\right] + H_2O$$

أنيون ن — بروموأميد

خطوة ٣

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{\bar{N}}{-}\ddot{B}r: \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N} + :\ddot{B}r:^-$$

ذرة نتروجين بها نقص فى الالكترونات

خطوة ٤

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}: \xrightarrow{-Br^-} O{=}C{=}\ddot{N}{:}R$$

الكيل إيسوسيانات

خطوة ٥

$$2OH^- + R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R{-}NH_2 + CO_3^{2-}$$

أمين

مسألة ١٨ — ٥ كيف تحضر إثيل أمين بواسطة (أ) تخليق جابرييل ، (ب) إدخال مجموعة أمين على هاليدات الكيل ، (جـ) اختزال النتريل ، (د) الاختزال الأمينى ، (هـ) تدهور هوفمان ؟

• (أ)

$$\text{phthalimide}{:}\ddot{N}{:}\,K^+ \xrightarrow[-Br^-]{C_2H_5Br} \text{phthalimide}{-}N{-}C_2H_5 \xrightarrow[OH^-]{H_2O} C_6H_4(COOH)_2 + C_2H_5NH_2$$

(ب)

$$C_2H_5Br \xrightarrow[NH_3]{excess} C_2H_5NH_2$$

(جـ)

$$CH_3CN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4} CH_3CH_2NH_2$$

(د)

$$CH_3CH{=}O \xrightarrow[H_2/Ni]{NH_3} CH_3CH_2NH_2$$

(هـ)

$$CH_3CH_2CONH_2 \xrightarrow[NH_3]{Br_2, KOH} CH_3CH_2NH_2$$

مسألة ١٨ — ٦ كيف تحضر بارا — طولويدين من الطولوين .

•

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn, HCl} p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$$

وهذه هى أفضل طريقة لإدخال مجموعة أمين فى الحلقة .

مسألة ١٨ – ٧ كيف تحضر $CH_3NHCH_2CH_3$ من مركبات بها ذرة أو ذرتان من الكربون ؟

$$CH_3CHO + CH_3NH_2 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2NHCH_3$$

مسألة ١٨– ٨ فى عملية تحضير الأمينات ١° بالكلة النشادر ، بين كيف يمكن منع تكوين الأمينات ٢° ، ٣° .

- وجود زيادة من النشادر يقلل من فرصة تفاعل الناتج RNH_2 مع RX ليعطى R_2NH أو R_3N .

مسألة ١٨ – ٩ كيف تحضر $C_6H_5N(CH_3)_2$ من الأنيلين $C_6H_5NH_2$ ؟

- $C_6H_5NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4,\ 230^\circ C]{2CH_3OH} C_6H_5N(CH_3)_2$ (طريقة صناعية)

يتكون $C_6H_5N(CH_3)_3^+I^-$ كناتج ثانوى مع CH_3I . ولايمكن استخدام الفورمالدهيد أو حمض الفورميك ، لأن الألكتروفيل الوسيط $H_2\overset{+}{C}OH$, قد يهاجم الحلقة النشطة ليعطى المركب $p\text{-}H_2NC_6H_4CH_2OH$.

مسألة ١٨ – ١٠ كيف تحضر المركبات التالية من $n\text{-}C_{12}H_{25}COOH$ و كواشف غير عضوية .

(أ) $C_{14}H_{29}NH_2$ (ب) $C_{13}H_{27}NH_2$ (ج) $C_{12}H_{25}NH_2$

(د) $C_{12}H_{25}\text{—}\underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}}\text{—}C_{13}H_{27}$ (هـ) $C_{12}H_{25}NHC_{13}H_{27}$

لاتكرر تحضير أى مركب تحتاج إليه .

- أولا ، لاحظ التغير فى المحتوى الكربونى ، إن وجد .

(أ) يزداد طول السلسلة بـذرة كربون واحـدة عند اختزال RCH_2CN $(R{=}n\text{—}C_{12}H_{25})$ الذى يحضر من RCH_2Br ، CN^- .

$$n\text{-}C_{12}H_{25}COOH \xrightarrow{LiAlH_4} n\text{-}C_{12}H_{25}CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} n\text{-}C_{12}H_{25}CH_2Br \xrightarrow{KCN} n\text{-}C_{13}H_{27}CN \xrightarrow{LiAlH_4} n\text{-}C_{14}H_{29}NH_2$$

(ب) طول السلسلة لايتغير

$$n\text{-}C_{12}H_{25}COOH \xrightarrow{SOCl_2} n\text{-}C_{12}H_{25}COCl \xrightarrow{NH_3} n\text{-}C_{12}H_{25}CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} n\text{-}C_{13}H_{27}NH_2$$

(ج) يقل طول السلسلة بذرة كربون ، استخدم تدهور هوفمان

$$n\text{-}C_{12}H_{25}CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} n\text{-}C_{12}H_{25}NH_2$$

(د) يتضاعف المحتوى الكربونى . ويحضر الأمين ١° من الكيتون المقابل

$$\left.\begin{array}{c} n\text{-}C_{12}H_{25}COCl \\ \text{[see part (b)]} \\ + \\ n\text{-}C_{12}H_{25}CH_2Br \xrightarrow[2.\ CdCl_2]{1.\ Mg} (n\text{-}C_{13}H_{27})_2Cd \end{array}\right\} \longrightarrow \begin{array}{c} n\text{-}C_{12}H_{25} \\ \diagdown \\ C{=}O \\ \diagup \\ n\text{-}C_{13}H_{27} \end{array} \xrightarrow[H_2/Ni]{NH_3} \begin{array}{c} n\text{-}C_{12}H_{25} \quad H \\ \diagdown \ \diagup \\ C \\ \diagup \ \diagdown \\ n\text{-}C_{13}H_{27} \quad NH_2 \end{array}$$

(أنظر جزء (أ))

(هـ) يمكن تحضير الأمينات ٢° بواسطة الاختزال الأمينى لألدهيد (من اختزال $RCOCl$) باستخدام أمين ١° .

$$n\text{-}C_{12}H_{25}COCl \xrightarrow[S,\ \Delta]{H_2,\ Pd/BaSO_4} n\text{-}C_{12}H_{25}CHO \xrightarrow[H_2/Ni]{n\text{-}C_{13}H_{27}NH_2} n\text{-}C_{13}H_{27}NHC_{12}H_{25}$$

مسألة ١٨ — ١١ لايحدث تغير فى الهيئة الفراغية لذرة الكربون الكيرالية فى الأمين البيوتيل الثانوى اللى ينتج عن تدهور هوفمان لمركب (S) — ٢ — مثيل بيوتان أميد . اشرح ذلك .

• تهاجر R : ومعها زوج الألكترونات إلى ذرة النتروجين $\ddot{N}$: ، التى يكون بها نقص فى الألكترونات ، ويتم الاحتفاظ بالهيئة الفراغية لأن رابطة C—C تنكسر فى نفس الوقت الذى تتكون فيه رابطة C—N فى الحالة الانتقالية .

$$\underset{\text{وسيط}}{C_2H_5,H,CH_3 \ (O{=}C{-}\ddot{N}:)} \longrightarrow \underset{\text{حالة انتقالية}}{\left[C_2H_5,H,CH_3\ (O{=}C{=}\ddot{N}:)\right]^{\ddagger}} \longrightarrow C_2H_5,H,CH_3\ (O{=}C{=}N) \xrightarrow{H_2O} C_2H_5,H,CH_3\ (H_2N)$$

مسألة ١٨ — ١٢ يحدث تبادل بالنسبة لمجموعة R من ذرة الكربون إلى ذرة النتروجين التى بها نقص فى الألكترونات فى التفاعلات التالية الموضح أمامها المواد المتفاعلة وظروف التفاعل . بين كيف يتكون الوسيط واذكر تركيب كل ناتج .

(أ) كيرتيوس ، $RC(=O)-N_3$ (أسيل ازيد) بالتسخين أو شميدت $RCOOH+NH_3$ فى وجود حمض الكبريتيك .

(ب) لوسين ، $RC(=O)-NHOH$ (حمض هيدروجزاميك) مع قاعدة .

(جـ) بكمان ، $R-C(=NOH)-R'$ مع حمض قوى .

• (أ)
$$R-C(=O)-\ddot{N}:\overset{+}{N}{\equiv}N: \xrightarrow{\Delta} :N{\equiv}N: + \underset{\text{وسيط}}{\left[R-C(=O)-\ddot{N}\right]} \longrightarrow O{=}C{=}N-R \xrightarrow[H_2O]{OH^-} RNH_2 + CO_3^{2-}$$

(ب)
$$R-C(=O)-\ddot{N}(H)-OH \xrightarrow[2.\ -OH^-]{1.\ -H^+} H_2O + \left[R-C(=O)-\ddot{N}\right] \longrightarrow O{=}C{=}N-R \xrightarrow[H_2O]{OH^-} RNH_2 + CO_3^{2-}$$

(جـ)
$$R-C(=NOH)-R' \xrightarrow{H^+} R-C(=:\overset{+}{N}OH_2)-R' \longrightarrow H_2O + \left[R-C(=\ddot{N}^+)-R'\right] \longrightarrow R-\ddot{N}{=}\overset{+}{C}-R' \xrightarrow{H_2O} O{=}C(R')-N(H)-R$$

وتهاجر مجموعة (R) التى تكون فى وضع ترانس بالنسبة لمجموعة OH أثناء خروج الماء H_2O

مسألة ١٨— ١٣ أى من المركبات التالية (i) كيرال ، (ii) قابل للحل ؟ اذكر الأسباب فى كل حالة

(أ) $[C_6H_5\overset{+}{N}(C_2H_5)_2(CH_3)]Br^-$ (ب) $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$

(جـ) $C_6H_5-\overset{+}{N}(CH_3)(C_2H_5)-O^-$ (د) $CH_3CH_2CH(CH_3)-N(CH_3)(C_2H_5)$

• (أ) ليس كيرالا ، ولايقبل الحل لأن ذرة النتروجين تتصل بمجموعتين متشابهتين (C_2H_5) .

(ب) كيرال ، ولكن حاجز الطاقة المنخفض (٢٥ $kJmol^{-1}$) اللازم لانقلاب الهيئة الفراغية يمنع حل هذا المركب وفصله إلى الأنانتيومرات .

$$\text{(R)}\; N(C_2H_5)(C_6H_5)(CH_3) \underset{}{\overset{25\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} \text{(S)}\; N(C_2H_5)(H_3C)(C_6H_5)$$

(جـ) كيرال وقابل الحل . النتروجين أربعة مستبدلات مختلفة ، ويؤدى غياب زوج الألكترونات غير المرتبطة على ذرة النتروجين إلى منع الانقلاب كما فى جزء (ب) .

(د) كيرال وقابل الحل . توجد بالمركب ذرة كربون غير متناسقة .

$$CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)N(CH_3)(C_2H_5)$$

مسألة ١٨ — ١٤ (أ) اقترح ميكانيكية لتخليق $(CH_3)_3CNH_2$ بتفاعل $(CH_3)_3COH$ أو $(CH_3)_2C{=}CH_2$ مع CH_3CN فى وجود حمض الكبريتيك المركز ، ثم تحليل الناتج مائياً . (ب) لماذا لايمكن تحضير هذا المركب بواسطة : (١) الاختزال الأمينى للمركبات الكربونيلية ، (٢) اختزال النتريلات ، (٣) اختزال الأوكزيمات ، (٤) تخليق جابرييل أو ادخال مجموعة الأمين على RX ؟ (جـ) ماهى طرق التخليق الأخرى التى يمكن تطبيقها ؟

• (أ)

$$\underset{\text{كحول بيوتيل ثلاثى}}{(CH_3)_3COH} \xrightarrow[-H_2O]{H^+} [(CH_3)_3\overset{+}{C}] \xleftarrow{H^+} \underset{\text{أيسوبيوتيلين}}{(CH_3)_2C{=}CH_2}$$

$$(CH_3)_3C^+ + :N{\equiv}CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C\overset{+}{N}{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[-H^+]{H_2O} (CH_3)_3C\overset{H}{N}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{بيوتيل أمين ثلاثى}}{(CH_3)_3CNH_2}$$

(ب) (١) لايمكن أن تحتوى النواتج إلا على مجموعة CH_3 ، وذرة كربون ١° أو ٢° مرتبطة بذرة النتروجين كما فى CH_3NH_2 ، RCH_2NH_2 أو R_2CHNH_2 على الترتيب . (٢) النواتج لايمكن أن تحتوى إلا على ذرة كربون ١° فقط مرتبطة بالنتروجين (٣) النواتج لاتحتوى إلا على ذرة كربون ١° أو ٢° فقط مرتبطة بالنتروجين . (٤) الهاليد اللازم $(CH_3)_3CCl$ سوف يدخل فى تفاعل إزالة E2 بدلا من تفاعل الاستبدال S_N2 .

(جـ) تدهور هوفمان للمركب $(CH_3)_3CCONH_2$.

١٨ — ٣ الخواص الكيميائية للامينات

القاعدية وتكوين الأملاح : (انظر مسألة ٣ — ٢٤ (ب)) .

مسألة ١٨ — ١٥ (أ) لماذا يحول المحلول المائى للأمين CH_3NH_2 لون عباد الشمس إلى الأزرق ؟

(ب) لماذا يذوب $C_6H_5NH_2$ فى حمض HCl المائى ؟

• (أ) ميثيل أمين ($PK_b = 3,36$) قاعدة ضعيفة :

$$\underset{Base_1}{CH_3NH_2} + \underset{Acid_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{Acid_1}{CH_3NH_3^+} + \underset{Base_2}{OH^-}$$

(ب) يتكون ملح ذائب في الماء

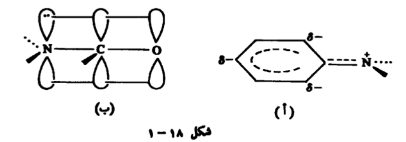
$$C_6H_5NH_2 + H_3O^+ + Cl^- \longrightarrow C_6H_5NH_3^+Cl^- + H_2O$$

كلوريد أنيلينيوم

مسألة ١٨ — ١٦ (أ) اعط أعداداً من ١ للأقل إلى ٥ للأعلى لبيان قوى القواعد النسبية لكل من $C_6H_5NH_2$ (i)، $(C_6H_5)_2NH$ (ii) $(C_6H_5)_3N$ (iii)، CH_3NH_2 (iv)، NH_3 (v) .

(ب) فسر ذلك .

• (أ) (i) ٣ ، (ii) ٢ ، (iii) ١ ، (iv) ٥ ، (v) ٤ . (ب) CH_3NH_2 أمين اليفاتي نموذجي أكثر قاعدية من النشادر NH_3 بسبب التأثير الأزاحي المانح للألكترونات لمجموعة CH_3 . الأنيلين $C_6H_5NH_2$ أمين أروماتي أقل قاعدية بكثير من NH_3 ، وذلك لأن الكثافة الألكترونية على ذرة النتروجين تصبح لامركزية بانتقالها إلى الحلقة ، خاصة في مواضع أورثو وبارا (شكل ١٨ — ١ (أ)) وبزيادة عدد مجموعات الفنيل المرتبطة بالنتروجين تزداد لا مركزية الشحنة وتقل القاعدية .



شكل ١٨ — ١

مسألة ١٨ — ١٧ قارن بين تفاعلات كل من $(CH_3)_3N$ و $(C_6H_5)_3N$ و BF_3 .

• في التفاعل

$$\underset{\text{قاعدة لويس}}{(CH_3)_3N:} + \underset{\text{حمض لويس}}{BF_3} \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}:\overset{-}{B}F_3$$

لايتفاعل $(C_6H_5)_3N$ لأن زوج الألكترونات الواقع على ذرة النتروجين واللازم للارتباط مع B يصبح لامركزياً بانتشاره فوق حلقات البنزين الثلاث .

مسألة ١٨ — ١٨ أعط اعداداً من ١ للأقل إلى ٤ للأعلى لبيان القوة النسبية القاعدية لكل من :

	IV	III	II	I
(أ)	CH_3CONH_2	$(i\text{-}C_3H_7)_3N$	$C_2H_5NH_2$	$CH_3\ddot{N}H^-Na^+$
(ب)	$p\text{-}H_3COC_6H_4NH_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$C_6H_5NH_2$

(أ)	IV	III	II	I
	١	٢	٣	٤

CH_3NH^- هي القاعدة القرينة لحمض ضعيف جداً CH_3NH_2 ، وهي بذلك أقوى قاعدة . ويؤدي وجود مجموعات الأيسوبروبيل الضخمة الثلاث المتصلة بالنتروجين إلى حدوث توتر فراغي ، ولكن وجود زوج الألكترونات غير المرتبطة على ذرة النتروجين يخفف جزئياً من هذا التوتر بزيادة الزاوية العادية C—N—C من (١٠٩°) إلى ١١٢° . أما إذا كون زوج الألكترونات غير المرتبطة رابطة مع الهيدروجين كما في R_3NH^+ فإن تخفيف التوتر بزيادة الزاوية يتوقف ، ولذلك تقاوم الأمينات ٣° تكوين رابطة رابعة ، وتقل بذلك قاعديتها . ومجموعات الأسيل R—C=O مجموعات ساحبة للألكترونات قوية ، وهي تضعف القاعدية لأن الكثافة الألكترونية على ذرة النتروجين يمكن أن تصبح لامركزية بانتشارها على ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل بواسطة ارتباط π الممتد (شكل ١٨ - ١ (ب)) .

(ب)	IV	III	II	I
	٤	٢	١	٣

تقلل مجموعة النترو NO_2 ، وهي مجموعة جاذبة للألكترونات قوية ، من الكثافة الألكترونية على ذرة النتروجين ، وهي أيضاً تقلل من قوة القاعدة بالتأثير الأزاحي في موضع الميتا ، وإلى حد أكبر على مواضع الأورثو والبارا بواسطة كل من ارتباط π الممتد والتأثير الإزاحي

وبما أن المجموعة OCH_3 مجموعة مانحة للألكترونات بواسطة ارتباط π الممتد ، فإنها تزيد من الكثافة الألكترونية على ذرة النتروجين وتزيد من القوة القاعدية للأمين . لأن الحلقة في هذه الحالة تقبل قدراً أقل من الكثافة الألكترونية الموجودة على ذرة النتروجين .

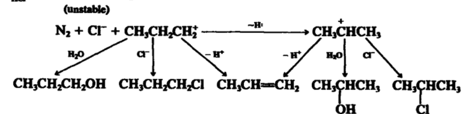
التفاعل مع حمض النتروز HONO

١ — الأمينات الأولية :

(أ) الأروماتية ($ArNH_2$)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl,\,5\,°C]{HONO} (C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N:)Cl^-$$ كلوريد بنزين ديازونيوم

(ب) الأليفاتية (RNH_2)



$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[HCl]{HONO} [CH_3CH_2CH_2N_2]^+Cl^- \longrightarrow$$
(unstable)

$$N_2 + Cl^- + CH_3CH_2CH_2^+ \xrightarrow{\sim H:} CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$

$CH_3CH_2CH_2OH$ (١ — بروبانول)، $CH_3CH_2CH_2Cl$ (١ — كلوروبروبان)، $CH_3CH{=}CH_2$ (بروبين)، $CH_3CH(OH)CH_3$ (٢ — بروبانول)، $CH_3CH(Cl)CH_3$ (٢ — كلوروبروبان)

وليس لتفاعل الأمين RNH_2 هذا أي استخدام تخليقي ، ولكن ظهور وتصاعد غاز النتروجين يعد دليلا على وجود مجموعة الأمين NH_2.

٢ — الأمينات الثانوية :

$$Ar(R)NH\ (or\ R_2NH) + HONO \longrightarrow Ar(R)NNO\ (or\ R_2N{-}NO) + H_2O$$

ن — نتروزامين
(لايذوب في الحمض)

مركبات ن — نتروزامين عوامل مسببة للسرطان .

٣- الأمينات الثلاثية :

لاتحدث تفاعل فيما عدا بالنسبة لمشتقات ن و ن — ثنائي الكيل الأمينات الأروماتية .

$$(CH_3)_2N\text{—}C_6H_5 \xrightarrow{HONO} (CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}NO \quad \text{(attack by } NO^+\text{)}$$

مسألة ١٨ — ١٩ كيف تحضر $p\text{-}H_2NC_6H_4N(CH_3)_2$ من $C_6H_5N(CH_3)_2$ ؟

•

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow{HONO} p\text{-}ON\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} \text{الناتج}$$

وعند استخدام حمض النتريك قد تتعدد النيترة وتدخل أكثر من مجموعة نترو في الحلقة ، وذلك لأن مجموعة NMe_2 شديدة التنشيط .

تفاعلات مع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :

$$RNH_2 \xrightarrow{R'COCl} R'CONHR + HCl$$

$$RNH_2 \xrightarrow{(R'CO)_2O} R'CONHR + R'COOH$$

$$RNH_2 \xrightarrow{R'COOR''} R'CONHR + R''OH$$

تفاعلات مع كواشف الكتروفيلية أخرى :

$$R'CH{=}O + RNH_2 \xrightarrow{-H_2O} R'CH{=}NR$$ (قاعدة شيف أو أزوميثين)

$$Cl\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}Cl + RNH_2 \longrightarrow 2HCl + RNH\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}NHR$$ (مستبدل ثنائي متناسق اليوريا)

$$\underset{\text{أيسوسيانات}}{R'\text{—}N{=}C{=}O} + H_2NR \longrightarrow R'\text{—}N{=}\overset{O^-}{\overset{|}{C}}\text{—}\overset{H}{\underset{H}{N^+}}\text{—}R \longrightarrow R'NH\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}NHR$$ (مستبدل ثنائي غير متناسق اليوريا)

$$\underset{\text{أيسوثيوسيانات}}{R'\text{—}N{=}C{=}S} + H_2NR \longrightarrow R'NH\text{—}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{—}NHR$$ (ثيويوريا)

الاستبدالات النيوكليوفيلية :

١ — تفاعل كربلامين مع الأمينات ١° :

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow \underset{\text{أيسوسيانيد}}{R\text{—}\overset{+}{N}{\equiv}\overset{-}{C}\text{:}} + 3KCl + 3H_2O$$

(رائحة منفـردة)

الأمين RNH_2 النيوكليوفيل يهاجم الوسيط الألكتروفيل (CCl_2) : (مسألة ٧ — ٣٢ (جـ)) .

٢ — تفاعل هنسبرج

$$C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{RNH_2} C_6H_5SO_2NHR \ (acidic) \xrightarrow{Na^+OH^-} H_2O + Na^+[C_6H_5SO_2=NR]^-$$

$$C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{R_2NH} C_6H_5SO_2NR_2 \ (neutral) \xrightarrow{Na^+OH^-} \text{(No Reaction)}$$

مسألة ١٨ — ٢٠ كيف يمكن استخدام اختبار هنسبرج للتمييز بين السوائل RNH_2 ، R_2NH ، R_3N ؟

لايتفاعل R_3N بينما يتفاعل RNH_2 ليعطى محلولا مائياً من $[C_6H_5SO_2NR]Na^+$ ، ويتفاعل R_2NH ليعطى راسباً صلباً من $C_6H_5SO_2NR_2$.

مسألة ١٨ — ٢١ اذكر تحضيرين معمليين لمركب ثنائى فنيل يوريا المتماثل

$$C_6H_5NH_2 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHC_6H_5 + 2HCl$$

$$C_6H_5NH_2 + O=C=NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHC_6H_5$$

مسألة ١٨ — ٢٢ يعطى تكثيف الأنيلين $C_6H_5NH_2$ مع البنزالدهيد $C_6H_5CH=O$ مركب (A) الذى يتم هدرجته إلى مركب (B) . ماهى مركبات (A) ، (B) ؟

$$C_6H_5NH_2 + O=CHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(A) بنزال أنيلين}}{C_6H_5N=CHC_6H_5} \xrightarrow{H_2/Ni} \underset{\text{(B) ن — بنزيل أنيلين}}{C_6H_5NHCH_2C_6H_5}$$

مسألة ١٨ — ٢٣ فسر الترتيب التالى لتناقص فى القاعدية :

$$R\ddot{N}H_2 > R\ddot{N}=CHR' > RC\equiv N:$$

• الأوربتالات الذرية المهجنة التى تستخدمها ذرة النتروجين لاستيعاب زوج الألكترونات غير المرتبطة فى المركبات المذكورة أعلاه هى $RNH_2\,(sp^3)$ ، $RN=CHR'\,(sp^2)$ ، $RC\equiv N:\,(sp)$. وذرة النتروجين N فى النتريل (RCN) يكون لها أعلى صفة S وبذلك تكون أقلها قاعدية ، أما الأمين ١° فله أقل صفة S وهو أكثرها قاعدية (مسائل ٨ — ٣ ، ٨ — ٥ (ب)) .

تفاعلات أملاح الأمونيوم الرباعية :

١ — تكوين هيدروكسيدات الأمونيوم ٤° :

$$2R_4N^+X^- + Ag_2O + H_2O \longrightarrow \underset{\text{قاعدة قوية جدا تشبه NaOH}}{2R_4N^+OH^-} + 2AgX$$

٢ ــ إزالة هوفمان لهيدروكسيدات الرباعية :

$$[(CH_3)_3NCH(CH_3)CH_2CH_3]^+OH^- \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_3N + H_2C{=}CHCH_2CH_3 + H_2O$$

بيوتيل (ثانوى) ثلاثى مثيل هيدروكسيد أمونيوم ١ ــ بيوتين

تعطى هذه الإزالة E_2 (جدول ٧ ــ ٣) الألكين الأقل استبدالا (ناتج هوفمان) بدلا من الألكين الأكثر استبدالا (ناتج سايتزف ؛ من ١٠٠) .

مسألة ١٨ ــ ٢٤ قارن بين النواتج التى يمكن الحصول عليها من التفكك الحرارى للمركبات التالية ، ثم فسر تكون كل منها

(أ) $[(CH_3)_3N^+(C_2H_5)]OH^-$ ، (ب) $(CH_3)_4N^+OH^-$

• (أ) H_2O ، $(CH_3)_3N$ ، $H_2C{=}CH_2$. تتكون الألكينات من C_2H_5 ومن مجموعات R الأكبر التى تحتوى على ذرة هيدروجين على ذرة الكربون ــ بيتا .

(ب) $(S_N2\ reaction)$ $H\!:\!\ddot{O}\!:^- + CH_3\!:\!\overset{+}{N}(CH_3)_3 \longrightarrow HOCH_3 + :N(CH_3)_3$ (تفاعل S_N2)

ولا يمكن تكون الألكين عند وجود أربع مجموعات CH_3 على ذرة النتروجين .

مسألة ١٨ ــ ٢٥ اذكر الألكين المتكون عند تسخين

(أ) $[(C_2H_5)(CH_3)_2\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3]OH^-$ (ب) $[CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)N^+Me_3]OH^-$

• يتكون الألكين الأقل استبدالا : (أ) $H_2C{=}CH_2$ بدلا من $H_2C{=}CHCH_3$

(ب) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$ بدلا من $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$

مسألة ١٨ ــ ٢٦ استنتج تركيب الأمينات التالية من النواتج المتكونة من المثيلة الاستنزافية وإزالة هوفمان . (أ) $C_5H_{13}N$ (A) يتفاعل مع مول واحد من CH_3I ليعطى فى آخر الأمر بروبين . (ب) $(B)C_5H_{13}N$ يتفاعل مع ٢ مول من CH_3I ويعطى أيثين وأمين ٣° . ويتفاعل الأخير مع مول واحد من CH_3I معطيا بروبين .

• (أ) (A) أمين ٣° لأنه يتفاعل مع مول واحد من CH_3I ، وبما أنه تم ازالة البروبين فإن C_3H_7 قد تكون ع ــ أو ايسو ، وبالتالى (A) هو $(C_3H_7)N(CH_3)_2$.

(ب) يتفاعل (B) مع ٢ مول من CH_3I ، وهو بذلك أمين ٢° ، ويتضح من تكون كل من C_2H_4 ، C_3H_6 على انفراد أن مجموعات الألكيل هى C_3H_7 ، C_2H_5 . والمركب (B) هو $(C_3H_7)NH(C_2H_5)$ حيث C_3H_7 إما ع ــ بروبيل وإما أيسوبروبيل .

مسألة ١٨ — ٢٧ اذكر التفاعلات والكواشف المستخدمة فى تعيين تركيب ٤ — مثيل بيريدين بطريقة المثيلة الاستنزافية وإزالة هوفمان .

$$\text{4-CH}_3\text{-pyridine} \xrightarrow{3H_2/Ni} \text{4-CH}_3\text{-piperidine (N–H)} \xrightarrow{2CH_3I} \text{4-CH}_3\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2\ I^- \xrightarrow{Ag_2O} \overset{+}{N}(CH_3)_2\ OH^- \xrightarrow{\Delta} CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2\ \text{(ring opened)} + H_2O$$

$$\xrightarrow{CH_3I} \ldots CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3I^- \xrightarrow{Ag_2O} \ldots CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^- \xrightarrow{\Delta}$$

$$(CH_3)_3N + H_2O + \left[CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2\right] \xrightarrow{OH^-} CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$$

٣ — مثيل — ١، ٤ — بنتادايين

٣ — مثيل — ١، ٣ بنتادايين
أكثر ثباتاً (دايين مزدوج)

إزالة كوب لا كاسيد الأمينات ٣° :

$$CH_3CH_2CH_2NHCH_3 \xrightarrow{CH_3I} \left[CH_3CH_2CH_2\overset{H}{N}(CH_3)CH_3\right]^+ I^- \xrightarrow[-HI]{OH^-} CH_3CH_2CH_2N(CH_3)CH_3 \xrightarrow{H_2O_2}$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{O^-}{N^+}(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3{-}\overset{H\cdots O}{C}H{-}CH_2{-}\overset{}{N}(CH_3){-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + HO{-}N(CH_3){-}CH_3$$

أكسيد أمين ٣°   بروبيلين   ن ، ن — ثنائى مثيل هيدروكسيلامين

وهذه الإزالة سهلة وتحتاج إلى درجة حرارة أقل من التحلل الحرارى اللازم للمركب $[R_4N]^+OH^-$

تفاعلات الحلقة للأمينات الأروماتية :

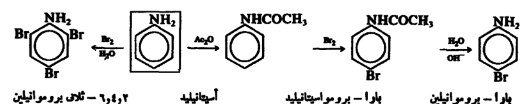
تزيد المجموعات NH_2—، NHR—، NR_2— بقوة من نشاط حلقة البنزين تجاه الاستبدال النيوكليوفيل .

١ — الهلجنة :

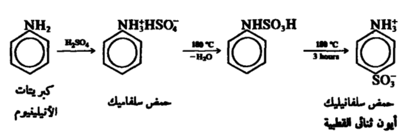
لإجراء الهلجنة الأحادية يجب أستلة مجموعة الأمين NH_2 أولا ، لأن هذه المجموعة

$$CH_3{-}\underset{\|}{\overset{}{C}}{-}\underset{|}{N}{-}$$
$$\;\;\;\;\;\; O \quad\; H$$

ذات قوة تنشيط متوسطة (مسألة ١١ — ٨ (ب)) .



٢ — السلفنة :



مسألة ١٨ — ٢٨ كيف يستطيع التركيب ثنائى القطبية لأيون حمض السلفانيليك أن يفسر مايلى :

(أ) نقطة انصهاره المرتفعة ، (ب) عدم ذوبانه فى الماء وفى المذيبات العضوية ، (جـ) ذوبانه فى محلول NaOH المائى ، (د) عدم ذوبانه فى HCl المائى .

* (أ) حمض السلفانيليك متأين ، (ب) نظرا لطبيعته الأيونية ، فهو عديم الذوبان فى المذيبات العضوية . وعدم ذوبانه فى الماء يعتبر نموذجياً بالنسبة للأملاح ثنائية القطبية ، ولاتذوب كل الأملاح فى الماء،(جـ) الأيون الحمضى الضعيف NH_3^+ ينقل H^+ إلى OH^- ليكون ملحاً ذائباً هو $p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3^-Na^+$ (د) الأيون $—SO_3^-$ ضعيف القاعدية إلى حد لايسمح له باستقبال H^+ من الأحماض القوية .

مسألة ١٨ — ٢٩ يوجد $H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$ على هيئة أيون ثنائى القطبية ، فى حين لايوجد $p\text{-}H_2NC_6H_4COOH$ على هذه الهيئة ، فسر ذلك .

* المجموعة COOH حمضيتها أضعف بكثير من أن تنقل H^+ إلى المجموعة ضعيفة القاعدية $—NH_2$ المرتبطة بحلقة البنزين الساحبة للالكترونات . وتكون المجموعة $—NH_2$ قاعدية بما فيه الكفاية لاستقبال H^+ من COOH عند ارتباطها بذرة كربون اليفاتية .

٣ — النيترة :

تجرى أسيلة الأمينات أولا وذلك لمنع أكسدتها بحمض النتريك ، ومنع تكون مستبدل ميتا فى الأيون $C_6H_5NH_3^+$

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NH\text{—}CO\text{—}CH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4} p\text{-}O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}NH\text{—}CO\text{—}CH_3 \xrightarrow[heat]{OH^-} p\text{-}O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2$$

أنيلين — أسيتانيليد — بارا نترو اسيتانيليد — بارا — نترو انيلين

تعدل مشتقات X—N— للأنيلين :

$$\text{H—N—X (Ph)} \longrightarrow p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \text{ and } o\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$$

١ ـ تفاعل فيشر ـ هب Fischer-Hepp :

$$\text{Ph—N(NO)—R} \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H^+} \text{O=N—C}_6\text{H}_4\text{—N(H)—R}$$

ن ـ نتروزو ـ ن ـ الكيل أنيلين   عادل الملح   بارا ـ نتروزو ـ ن ـ الكيل أنيلين

٢ ـ مركبات فنيل هيدروكسيلامين :

$$\text{Ph—N(H)—OH} \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H^+} p\text{-HO—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$$

بارا ـ هيدروكسي أنيلين
(بارا ـ أمينوفينول)

$$(\text{PhNO}_2 \xrightarrow{Zn,\ NH_4^+} \text{PhNHOH})$$

٣ ـ حمض سلفاميك

$$\text{Ph—NH—SO}_3\text{H} \xrightarrow{heat} {}^-\text{O}_3\text{S—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_3^+$$

حمض   حمض سلفانيليك

١٨ ـ ٤ الخواص الطيفية

تحدث ترددات امتداد N—H وانحناءات NH_2 في طيف الأشعة تحت الحمراء عند ٣٠٥٠ ـ ٣٥٥٠ سم$^{-1}$ ، ١٦٠٠ ـ ١٦٤٠سم$^{-1}$ على الترتيب . وتظهر كل من الأمينات ١° والأميدات غير المستبدلة زوج من القمم في منطقة امتداد N—H لكل من الذبذبة المتناسقة وغير المتناسقة . وفي طيف الرنين النووي المغنطيسي تقع إشارات بروتون N—H في الأمينات في مدى واسع (δ = ١ ـ ٥) ، وعادة ماتكون عريضة جدا . أما إشارات بروتونات N—H في الأميدات ، فتكون أكثر اتساعاً ، وتظهر عند δ = ٥ ـ ٨ . ويظهر في طيف الكتلة للأمينات انكسار من نوع الفا ، بيتا ، مثل الكحولات .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}_{\beta}-\overset{|}{\underset{|}{C}}_{\alpha}-\overset{+}{\underset{|}{N}}- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot_{\beta} + \rangle C{=}\overset{+}{\underset{|}{N}}-$$

مسألة ١٨ ـ ٣٠ كيف تميز بين الأمينات ١° ، ٢° ، ٣° باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ؟

* توجد حزمتا امتداد N—H للأمينات ١° ، وحزمة امتداد N—H واحدة للأمينات ٢° ، في حين أن الأمينات ٣° ليس لها حزمة امتداد .

١٨ — ٥ تفاعلات أملاح أريل ديازونيوم

تفاعلات الاستبدال :

$$ArN_2^+X^- \begin{cases} + HPH_2O_2 \text{ or } NaBH_4 \longrightarrow Ar{-}H + N_2 \\ + KI \longrightarrow Ar{-}I + N_2 \\ + CuCl\ (CuBr) \longrightarrow ArCl\ (ArBr) + N_2 \\ + HBF_4 \longrightarrow ArN_2^+BF_4^- \xrightarrow{\Delta} ArF + N_2 + BF_3 \\ + HOH \longrightarrow ArOH + N_2 \\ + HO{-}C_2H_5 \longrightarrow ArOC_2H_5 + ArH + CH_3CHO + N_2 \\ + CuCN \longrightarrow ArCN + N_2 \\ + NaNO_2 + NaHCO_3 \xrightarrow[\text{or } Cu_2O]{Cu^{2+}} ArNO_2 + N_2 \end{cases}$$

تفاعل ساندماير (CuCl (CuBr))

الازدواج (G في AG مجموعة طاردة للألكترونات)

$$ArN_2^+ + C_6H_5G \longrightarrow p\text{-}G{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Ar \quad (G = OH, NR_2, NHR, NH_2)$$

الكتروفيل ضعيف — حلقة منشطة — مركب آزو بارا — أساسا

تدخل مركبات الآزو في تفاعلات الاختزال كما يلي :

$$ArN{=}NAr \xrightarrow[NaOH]{Sn} ArNH{-}NHAr \quad \text{(اختزال معتدل)}$$

مركب هيدرازو

$$ArN{=}NAr' \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ SnCl_2,\ H_3O^+} ArNH_2 + H_2NAr' \quad \text{(اختزال شديد)}$$

ويمكن كذلك تحضير مركبات الهيدرازو كما يلي :

$$PhNO_2 \xrightarrow[NaOH]{Sn} PhNHNHPh$$

وتدخل مركبات ثنائي أريل هيدرازو في تعدل البنزيدين

$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2$$

هيدرازوبنزين — بنزيدين

اختزال ArN_2^+

$$ArN_2^+Cl^- \xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ Na_2SO_3,\ H_3O^+,\ 100\ ^\circ C} ArNHNH_2$$

أريل هيدرازين

مسألة ١٨ — ٣١ كيف تحضر المركبات التالية عن طريق أملاح الديازونيوم مستخدماً C_6H_6 أو $C_6H_5CH_3$ أو أى كاشف لازم آخر . (أ) أورثو — كلورو طولوين ، (ب) ميتا — كلورو طولوين ، (جـ) ١،٣،٥ — ثلاثي برومو بنزين ،

(د) ميتا – برومو كلوروبنزين (هـ) بارا – يودوطولوين ، (و) بارا – ثنائي نتروبنزين (ز) حمض بارا – سيانوبنزويك .
لاتكرر تحضير المركبات الوسيطة .

(أ) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ p-nitrotoluene (CH_3, NO_2) $\xrightarrow[Fe]{Cl_2}$ 2-chloro-4-nitrotoluene (CH_3, Cl, NO_2) $\xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn, HCl}$ (CH_3, Cl, NH_2) $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ (CH_3, Cl, $N_2^+Cl^-$) $\xrightarrow{HPH_2O_2}$ o-chlorotoluene (CH_3, Cl)

تستخدم مجموعة NO_2 لشغل موضع البارا ، كذلك تقوم هذه المجموعة بالتوجيه إلى موضع الميتا بحيث تحدث الكلورة مع موضع أورثو فقط بالنسبة لمجموعة CH_3 .

(ب) p-nitrotoluene (CH_3, NO_2) $\xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn, HCl}$ (CH_3, NH_2) $\xrightarrow{Ac_2O}$ (CH_3, $NHCOCH_3$) $\xrightarrow{Cl_2}$ (CH_3, Cl, $NHCOCH_3$) $\xrightarrow{OH^-}$ (CH_3, Cl, NH_2) $\xrightarrow[2.\ HPH_2O_2]{1.\ NaNO_2, HCl}$ m-chlorotoluene (CH_3, Cl)

تستخدم مجموعة NH_2— المؤستلة لتوجيه الكلور إلى موضع أورثو بالنسبة لها ، وهو أيضاً ميتا بالنسبة إلى مجموعة CH_3 ؛ ثم تزال هذه المجموعة بعد ذلك .

(جـ) تتم برومة الأنيلين الثلاثية مباشرة وبسرعة ، ثم تزال مجموعة NH_2

$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NO_2) $\xrightarrow{H_2/Pt}$ (NH_2) أنيلين $\xrightarrow[H_2O]{Br_2}$ (NH_2, Br, Br, Br) ثلاثي برومو انيلين $\xrightarrow[HCl,\ 5\ °C]{NaNO_2}$ ($N_2^+Cl^-$, Br, Br, Br) $\xrightarrow{HPH_2O_2}$ (Br, Br, Br) ١،٣،٥ – ثلاثي بروموبنزين

(د) (NO_2) $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ (NO_2, Br) $\xrightarrow{H_2/Pt}$ (NH_2, Br) $\xrightarrow[HCl,\ 5\ °C]{NaNO_2}$ ($N_2^+Cl^-$, Br) $\xrightarrow{CuCl}$ (Cl, Br)

(هـ) (CH_3, NO_2) $\xrightarrow[2.\ NaNO_2,\ HCl,\ 5\ °C]{1.\ H_2/Pt}$ (CH_3, $N_2^+Cl^-$) $\xrightarrow{KI}$ (CH_3, I) .

(أ)

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{Ac_2O} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3 \xrightarrow{HNO_3} p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NHCOCH}_3 \xrightarrow{OH^-} p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \xrightarrow[HCl,\ 5\ ^\circ C]{NaNO_2} p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+Cl^- \xrightarrow[NaHCO_3,\ Cu_2O]{NaNO_2} p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$$

(ب)

$$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} \xrightarrow[2.\ NaNO_2,\ HCl,\ 5\ ^\circ C]{1.\ Zn,\ HCl} p\text{-Cl}^-\text{N}_2^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} \xrightarrow{CuCN} p\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$$

مسألة ١٨ — ٣٢ اشرح الظروف التالية المستخدمة فى تفاعلات الازدواج : (أ) زيادة من الحمض المعدنى أثناء همترة diazotization الأريل أمينات ، (ب) الوسط الحمضى الضعيف فى الازدواج مع $ArNH_2$ ، (جـ) المحلول القلوى الضعيف للازدواج مع $ArOH$.

• (أ) يمنع الحمض تفاعل الازدواج التالى :

$$Ar\overset{+}{N}{\equiv}N: + H_2\ddot{N}Ar' \longrightarrow ArN{=}N{-}NHAr'$$

وذلك بتحويل $Ar'NH_2$ إلى الملح $Ar'NH_3^+X^-$.

(ب) يتفاعل $Ar\overset{+}{N}{\equiv}N$. مع OH^- فى القاعدة القوية بدلا من الازدواج ويعطى $Ar{-}N{=}NOH$ (حمض ديازويك) الذى يتفاعل ثانية ليعطى ديازوتات $ArN{=}NO^-$ ، وكلاهما لايقبل الازدواج . ويحول الحمض القوى $ArNH_2$ إلى $ArNH_3^+$، الذى تصبح حلقته قليلة النشاط تجاه الازدواج.ويتضح من ذلك أن الأمينات تزدوج بأسرع مايمكن فى المحاليل الحمضية المعتدلة .

(جـ) تؤدى الحمضية المرتفعة إلى الحد من تأين $ArOH$ وبهذا فهى تقلل من تركيز ArO^- النشيط ، ويتكون هذا الأيون ArO^- فى المحاليل القاعدية الضعيفة بينما لايتكون $ArN{=}N{-}OH$.

مسألة ١٨ — ٣٣ استنتج تركيب مركبات الآزو التى تعطى الأمينات الأروماتية التالية عند اختزالها بواسطة $SnCl_2$:
(أ) بارا — طولويدين ، وبارا — أمينو ثنائى مثيل أنيلين ، (ب) مول واحد من ٤،٤′ — ثنائى أمينوبای فنيل ، و ٢ مول من حمض ٢ — هيدروكسى — ٥ — أمينو بنزويك .

• تنشأ مجموعات NH_2 من ذرات النتروجين فى رابطة الآزو التى يتم كسرها .

(أ)

$$H_3C\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 + H_2N\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \longleftarrow H_3C\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}{\not=}\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$$

(ب)

$$(HOOC)(HO)\text{C}_6\text{H}_3\text{-NH}_2 + H_2N\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 + H_2N\text{-C}_6\text{H}_3(COOH)(OH)$$

$$\longleftarrow (HOOC)(HO)\text{C}_6\text{H}_3\text{-N}{\not=}\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}{\not=}\text{N-C}_6\text{H}_3(COOH)(OH)$$

مسألة ١٨ – ٣٤ ماهي المواد المتفاعلة التي تزدوج لتعطي مركبات الآزو في مسألة ١٨ – ٣٣ ؟

(أ) $H_3C-C_6H_4-N_2^+X^- + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow H_3C-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

التولوين $C_6H_5CH_3$ ليس نشيطاً بما فيه الكفاية كي يزدوج مع

(ب) $HOOC(HO)C_6H_4 + X^-N_2^+-C_6H_4-C_6H_4-N_2^+X^- + C_6H_4(COOH)OH \longrightarrow$

$HOOC(HO)C_6H_3-N{=}N-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(COOH)OH$

مسائل اضافية

مسألة ١٨ – ٣٥ اكتب صيغة تركيبية لكل من (أ) ن ، ن' – ثنائي باوا – طوليل ثيويوريا ، (ب) ٢,٤ – زايليدين ، (ج) ن – مثيل – باوا – نتروزو انيلين ، (د) ٤ – أثيل ٣' – مثيل أزوبنزين

(أ) $CH_3-C_6H_4-NH-C(=S)-NH-C_6H_4-CH_3$ (ب) $NH_2-C_6H_3(CH_3)-CH_3$ (ج) $ON-C_6H_4-NHCH_3$

(د) $C_2H_5-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-CH_3$

مسألة ١٨ – ٣٦ اذكر أسماء كل من (أ) $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (ب) $CH_3NHCH_2CH_3$ (ج) $NH_2CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$ (د) $NH_2CH_2CH_2OH$ (هـ) $(CH_3)_3CNHC(CH_3)_3$

(أ) ٢ – فنيل – ١ – أمينو إيثان أو بيتا – فنيل أثيل أمين ، (ب) مثيل أثيل أمين ، (ج) ١,٣ – ثنائي أمينو بيوتان ، (د) ٢ – أمينو إيثانول ، (هـ) ثنائي (ثلاثي) بيوتيل أمين .

مسألة ١٨ – ٣٧ اذكر تركيب كل من (أ) ٣ – (ن – مثيل أمينو) – ١ – بروبانول ، (ب) أثيل ٣ – (ن – مثيل أمينو) – ٢ – بيوتينوات ، (ج) ٢ – (ن ، ن – ثنائي مثيل أمينو) بيوتان (د) أليل أمين .

(أ)* $CH_2(NHCH_3)CH_2CH_2OH$ (ب) $CH_3C(NHCH_3){=}CHCOOC_2H_5$ (ج) $CH_3CH(N(CH_3)_2)CH_2CH_3$ (د) $CH_2{=}CHCH_2NH_2$

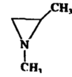
مسألة ١٨ – ٣٨ اذكر تراكيب وأسماء خمسة أمينات صيغتها C_7H_9N ، وبكل منها حلقة بنزين واحدة .

$C_6H_5NHCH_3$ — ن – مثيل أنيلين

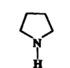
$C_6H_5CH_2NH_2$ — بنزيل أمين

$NH_2-C_6H_4-CH_3$ (ortho, meta, para) — أورثو ، ميتا ، باوا طولويدين

مسألة ١٨ — ٣٩ اذكر الأسماء والصيغ التركيبية لخمسة مركبات حلقية صيغتها الجزئية C_4H_9N .







ن — مثيل — ٢ — مثيل أزيريدين (لاتوجد أيسومرات سس أوترانس عند درجة حرارة الغرفة)

سس أوترانس ٣،٢ — ثنائي مثل أثيلين أمين أو ٣،٢ — ثنائي مثيل أزيريدين

ن — مثيل ازا سيكلوبيوتان أو ن — مثيل أزيتدين

بيروليدين أو ازاسيكلوبنتان أو ازوليدين

مسألة ١٨ — ٤٠ اذكر نواتج التفاعل في الحالات التالية :

(أ) C_2H_5Br + زيادة من NH_3 ، (ب) $CH_2 = CHCN + H_2/Pt$ ، (جـ) ع — بيوتيراميد + $Br_2 + KOH$
اكريلونتريل

(د) ثنائي أثيل أمين + $HONO$ ، (هـ) أثيل أمين + $CHCl_3 + KOH$

(أ) $CH_3CH_2NH_2$، (ب) $CH_3CH_2CH_2NH_2$، (جـ) $CH_3CH_2CH_2NH_2$، (د) $Me_2NN{=}O$، (هـ) $CH_3CH_2\overset{+}{N}{\equiv}\overset{-}{C}:$

مسألة ١٨ — ٤١ ماهي النواتج العضوية التي تتكون عند معاملة ع — بروبيل أمين بواسطة (أ) $PhSO_2Cl$ ؛ (ب) زيادة من $CH_3CH_2CH_2Cl$ ؛ (جـ) كلوروبنزين ؛ (د) زيادة من CH_3I ، ثم Ag_2O ثم التسخين ؟

- (أ) ن — (ع — بروبيل) بنزين سلفوناميد $PhSO_2NHCH_2CH_2CH_3$ ؛ (ب) رباعي — ع — بروبيل أمونيوم كلوريد ، (جـ) لايحدث تفاعل ، (د) بروبين وثلاثي مثيل أمين .

مسألة ١٨ — ٤٢ قارن بين تفاعلات حمض النتروز HNO_2 مع : (أ) أنيلين (عند صفر°م) ، (ب) ن — مثيل أنيلين ، (جـ) ن ، ن — ثنائي مثيل أنيلين .

- (أ) ملح ثنائي أزونيوم ذائب (ب) ن — مثيل — ن نتروزوانيلين (جـ) بارا — نتروزو — ن ، ن — ثنائي — مثيل أنيلين .

مسألة ١٨ — ٤٣ ماهو ناتج المدرجة الحفزية لكل من (أ) أسيتون أوكزيم ، (ب) بروبان — ٣،١ — ثنائي نتريل ، (جـ) بروبانال ومثيل أمين ؟

- (أ) أيسوبروبيل أمين ، (ب) ٥،١ — ثنائي أمينو بنتان ، (جـ) $CH_3CH_2CH{=}NCH_3$.

مسألة ١٨ — ٤٤ اذكر خطوات التحضيرات التالية :

(أ) أورثو — نتروانيلين ⟵ ٢ — مثيل — ٤ — هيدروكسي انيلين

(ب) أثيل أمين ⟵ مثيل أثيل أمين

(جـ) أثيل أمين ⟵ ثنائي مثيل أثيل أمين

(د) ع — بروبيل كلوريد ⟵ أيسوبروبيل أمين

(هـ) أنيلين ⟵ بارا — أمينو بنزين سلفوناميد (سلفانيلاميد)

(أ)

$$o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[NH_4Cl]{Zn} o\text{-}CH_3C_6H_4NHOH \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} \text{2-CH}_3\text{-4-HO-C}_6H_3NH_2$$

(ب)

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[KOH]{CHCl_3} CH_3CH_2\overset{+}{N}\overset{-}{C} \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2N(H)CH_3$$

(ج)

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[HCOOH]{H_2C=O} CH_3CH_2N(CH_3)_2$$

(د)

$$CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[KOH]{alc.} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow{NH_3} CH_3CH(NH_2)CH_3$$

(هـ)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[\text{(chlorosulfonic acid)}]{ClSO_2OH} p\text{-}CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{NH_3} p\text{-}CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} p\text{-}H_2NC_6H_4SO_2NH_2$$

مسألة ١٨ — ٤٥ مجموعة السلفوناميد فى المركب $p\text{-}H_2NO_2S\text{—}C_6H_4\text{—}CONH_2$ أكثر مقاومة بكثير التحلل القاعدى من مجموعة الكربوكساميد . فسر ذلك .

$$p\text{-}H_2N\text{—}\underset{O}{\overset{O}{S}}\text{—}C_6H_4\text{—}\overset{O}{C}\text{—}NH_2$$

(sp^3 عند S ، sp^2 عند C ، هجوم OH^-)

$$\left[p\text{-}H_2N\text{—}\underset{O}{\overset{O}{S}}\cdots\overset{\delta-}{OH}\text{—}C_6H_4CNH_2\right]^{\ddagger} \qquad \left[p\text{-}H_2N\text{—}\underset{O}{\overset{O}{S}}\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{OH^{\delta-}}{\overset{O^{\delta-}}{C}}\text{—}NH_2\right]^{\ddagger}\ (sp^3)$$

الحالة الانتقالية أكثر إعاقة فراغية
ذرة الكبريت تصبح خماسية التكافؤ
(أقل ثباتاً من الثمانيات)

الحالة الانتقالية أقل إعاقة فراغية
والذرات المشتركة لها ثمانيات ثابتة

وتحلل مجموعة السكربوكساميد أبطأ من تحلل الاسترات ويحتاج إلى ظروف أكثر شدة .

مسألة ١٨ — ٤٦ حضر حمض أمينواسيتيك (الجلايسين) بواسطة تخليق جابريل .

بما أن فثاليميد البوتاسيوم يمكن أن يستقبل بروتون من حمض كلوروأسيتيك ، فإنه يلزم استخدام استر كلوروواسيتات الأثيل .

$$C_6H_4(CO)_2N^-K^+ + ClCH_2COOEt \longrightarrow C_6H_4(CO)_2N\text{—}CH_2COOEt \xrightarrow{H_3O^+} \overset{+}{N}H_3CH_2COO^-$$

جلايسين
أيون ثنائى القطبية

مسألة ١٨ – ٤٧ اذكر خطوات تخليق المركبات التالية C_6H_6 ، $C_6H_5CH_3$ وأى مركب اليفاتى يمكن توفره :
(أ) حمض بارا – أمينوبنزويك ، (ب) ميتا – نترو اسيتانيليد ، (جـ) ١ – أمينو – ١ – فنيل بروبان ، (د) ٤ – أمينو – ٢ – كلورو طولوين .

(أ)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow{KMnO_4} p\text{-}HOOCC_6H_4NO_2 \xrightarrow{H_2/Pt} p\text{-}HOOCC_6H_4NH_2$$

تتأكسد السلسلة الجانبية عند وجود مجموعة مهبطة للنشاط (NO_2) مرتبطة بالحلقة بدلا من المجموعة المنشطة (NH_2) .

(ب)

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4,\ 100\,^\circ C]{fum.\ HNO_3} m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{NaSH} m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} m\text{-}NO_2C_6H_4NHCOCH_3$$

ميتا – ثنائى نترو بنزين ميتا – نترو انيلين

(جـ)

$$C_6H_6 + CH_3CH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2/Pt]{NH_3} C_6H_5CH(NH_2)CH_2CH_3$$

(د)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} 2\text{-}Cl\text{-}4\text{-}NO_2C_6H_3CH_3 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn,\ HCl} 2\text{-}Cl\text{-}4\text{-}NH_2C_6H_3CH_3$$

مسألة ١٨ – ٤٨ استخدم تعدل البنزيدين لتخليق ٢،٢′ – ثنائى كلورو باى فنيل من البنزين والكواشف غير العضوية .

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} O_2NC_6H_5 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} m\text{-}O_2NC_6H_4Cl \xrightarrow[NaOH]{Zn} ClC_6H_4\text{-}NHNH\text{-}C_6H_4Cl \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ HCl,\ \Delta}$$

$$H_2N(Cl)C_6H_3\text{-}C_6H_3(Cl)NH_2 \xrightarrow[HCl,\ 5\,^\circ C]{NaNO_2} Cl^-N_2^+(Cl)C_6H_3\text{-}C_6H_3(Cl)N_2^+Cl^- \xrightarrow{H_3PO_2} ClC_6H_4\text{-}C_6H_4Cl$$

٢،٢′ – ثنائى كلورو – ٤،٤′ – ثنائى أمينوباى فنيل ملح ديازونيوم ثنائى ٢،٢′ – ثنائى كلوروباى فنيل

مسألة ١٨ – ٤٩ استخدم أورثو أو بارا – نترواثيل بنزين ، وأى كاشف غير عضوى لتخليق الأيسومرات الستة لمركب ثنائى كلورواثيل بنزين . لاتكرر تحضير أى من النواتج الوسيطة .

تستخدم مجموعة NO_2 – لتشغل أى موقع ثم تزال بالتتابع التالى $—NO_2 \rightarrow —NH_2 \rightarrow —N_2^+ \rightarrow —H$ ، أو تستخدم مصدراً للهالوجين بالتتابع $—N_2^+ \rightarrow —Cl$ أو بتحويلها إلى $—NHAc$ التى يفوق أثرها الموجه أثر مجموعة C_2H_5 .

(أ) ٢،٣ — ثنائى كلورو اثيل بنزين

$C_6H_4(C_2H_5)NO_2 \xrightarrow{Sn, HCl} C_6H_4(C_2H_5)NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} C_6H_4(C_2H_5)NHAc \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$

$O_2N\text{-}C_6H_3(C_2H_5)NHAc \xrightarrow{OH^-} O_2N\text{-}C_6H_3(C_2H_5)NH_2 \xrightarrow{Cl_2} O_2N\text{-}C_6H_2(C_2H_5)(NH_2)Cl \xrightarrow{HNO_2}$

$O_2N\text{-}C_6H_2(C_2H_5)(N_2^+X^-)Cl \xrightarrow{CuCl} O_2N\text{-}C_6H_2(C_2H_5)Cl_2 \xrightarrow{1.\ Sn, HCl; OH^-\ \ 2.\ HNO_2, 5\,^\circ C\ \ 3.\ HPH_2O_2} C_6H_3(C_2H_5)Cl_2$

(ب) ٢،٤ — ثنائى كلورو اثيل بنزين

$C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \longrightarrow C_2H_5\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}NO_2 \xrightarrow{1.\ Sn, HCl; OH^-\ \ 2.\ HNO_2, 5\,^\circ C\ \ 3.\ CuCl} C_2H_5\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}Cl$

(جـ) ٢،٥ — ثنائى كلوروإثيل بنزين

$C_6H_4(C_2H_5)NHAc \xrightarrow{Cl_2} Cl\text{-}C_6H_3(C_2H_5)NHAc \xrightarrow{OH^-} Cl\text{-}C_6H_3(C_2H_5)NH_2 \xrightarrow[5\,^\circ C]{HNO_2} Cl\text{-}C_6H_3(C_2H_5)N_2^+X^- \xrightarrow{CuCl} Cl\text{-}C_6H_3(C_2H_5)Cl$

see part (a)

(د) ٢،٦ — ثنائى كلوروإثيل بنزين

$C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} C_2H_5\text{-}C_6H_2(Cl)_2\text{-}NO_2 \xrightarrow{1.\ Sn, HCl; OH^-\ \ 2.\ HNO_2, 5\,^\circ C\ \ 3.\ HPH_2O_2} C_2H_5\text{-}C_6H_3Cl_2$

(هـ) ٣،٤ — ثنائى كلوروإثيل بنزين

$C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow[HCl]{Sn} C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NHAc \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}NHAc \xrightarrow{1.\ OH^-\ \ 2.\ HNO_2, 5\,^\circ C\ \ 3.\ CuCl} C_2H_5\text{-}C_6H_3(Cl)\text{-}Cl$

(و) ٣،٥ — ثنائى كلوروإثيل بنزين

$C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5\text{-}C_6H_2(Cl)_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{1.\ HNO_2, 5\,^\circ C\ \ 2.\ HPH_2O_2} C_2H_5\text{-}C_6H_3Cl_2$

مسألة ١٨ — ٥٠ استنتج الصيغة التركيبية للمركب (A) $C_8H_9NO_2$ الذى يختزل بواسطة Sn فى وجود OH^- إلى الناتج (B) ويتبدل (B) فى وجود حمض معدنى قوى إلى أمين أروماتى (C) الذى يعالج بواسطة HNO_2 ، ثم بواسطة HPH_2O_2 ليعطى ٣،٣′ — ثنائى اثيل باى فنيل (D) .

• بما أن (D) مركب باى فنيل ، فإن (C) يكون عبارة عن مشتق بنزيدين متكون من هيدرازوبنزين (B) توجد به مجموعتا C_2H_5 فى وضع أورثو بالنسبة لمجموعتى الأمين NH_2 . والمركب (A) هو أورثو — نتروإثيل بنزين .

$$\underset{(A)}{o\text{-}C_2H_5C_6H_4NO_2} \xrightarrow[OH^-]{Zn} \underset{(B)}{C_2H_5C_6H_4\text{-}NHNH\text{-}C_6H_4C_2H_5} \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} \underset{(C)}{H_2N(C_2H_5)C_6H_3\text{-}C_6H_3(C_2H_5)NH_2} \xrightarrow[2.\ HPH_2O_2]{1.\ HNO_2,\ 5\ ^\circ C} \underset{(D)}{C_2H_5C_6H_4\text{-}C_6H_4C_2H_5}$$

مسألة ١٨ — ٥١ استنتج تركيباً محتملا لكل مما يأتى : (أ) مركب (A) صيغته $C_6H_4N_2O_4$ لا يذوب فى كل من الحمض أو القاعدة المخففين ، وعزم ازدواجه صفر ، (ب) مركب (B) C_8H_9NO لا يذوب فى كل من الحمض أو القاعدة المخففين ، ويتحول (B) بواسطة $KMnO_4$ فى وجود حمض الكبريتيك إلى المركب (C) الذى يخلو من النتروجين ، والذى يذوب فى $NaHCO_3$ المائى ، ويعطى ناتج استبدال أحادى النترو فقط . (جـ) مركب (D) صيغته $C_7H_7NO_2$ ، يتحول بالأكسدة القوية إلى مركب (E) $C_7H_5NO_4$ الذى يذوب فى محلول $NaHCO_3$ المائى ، ويعطى أيسومرين من ناتج الاستبدال أحادى الكلورو .

(أ) $\underset{(A)}{p\text{-}O_2NC_6H_4NO_2}$ (ب) $\underset{(B)}{p\text{-}CH_3C_6H_4CONH_2} \longrightarrow \underset{(C)}{p\text{-}HOOCC_6H_4COOH}$ (جـ) $\underset{(D)}{p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2} \longrightarrow \underset{(E)}{p\text{-}HOOCC_6H_4NO_2}$

مسألة ١٨ — ٥٢ استخدم أى طولويدين ومايلزم من كواشف غير عضوية أو اليفاتية لتخليق (أ) ٣ — نترو — ٤ — فلورو طولوين ، (ب) ٢,٢′ — ثنائى مثيل — ٤ — نترو — ٤′ — أمينو أزوبنزين .

• (أ)
$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4NHAc \xrightarrow{HNO_3} 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}NHAc\text{-}C_6H_3CH_3 \xrightarrow[\substack{2.\ NaNO_2,\ HCl,\ 5\ ^\circ C\\3.\ HBF_4}]{1.\ OH^-} 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}N_2^+BF_4^-\text{-}C_6H_3CH_3 \xrightarrow{heat} 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}F\text{-}C_6H_3CH_3$$

(ب)
$$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} o\text{-}CH_3C_6H_4NHAc \xrightarrow{HNO_3} O_2N\text{-}C_6H_3(CH_3)NHAc \xrightarrow{NaOH}$$
$$O_2N\text{-}C_6H_3(CH_3)NH_2 \xrightarrow{HNO_2,\ 5\ ^\circ C} O_2N\text{-}C_6H_3(CH_3)N_2^+X^- \xrightarrow{m\text{-}H_2NC_6H_4CH_3} O_2N\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_3(CH_3)NH_2$$

لتحضير $m\text{-}H_2NC_6H_4CH_3$ أنظر مسألة ١٨ — ٥٣ (أ) .

مسألة ١٨ — ٥٣ اذكر طرق تخليق المركبات التالية ، مستخدماً أى كواشف أليفاتية أو غير عضوية : (أ) $m\text{-}HOC_6H_4CH_3$ من الطولوين ، (ب) ٤ — برومو — ٤ — أمينو أزوبنزين من الأنيلين .

(أ)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{(block para)}]{HNO_3,\ H_2SO_4} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[HCl]{Sn} p\text{-}H_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow{Ac_2O} p\text{-}AcNHC_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{(orient meta to }CH_3)]{HNO_3} \text{4-NHAc-3-}NO_2\text{-toluene} \xrightarrow[\Delta]{NaOH}$$

$$\text{4-}NH_2\text{-3-}NO_2\text{-toluene} \xrightarrow[\text{2. }HPH_2O_2\ \text{(remove blocking group)}]{\text{1. }HNO_2,\ 5\,^\circ C} m\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{2. }NaOH]{\text{1. }Sn,\ HCl} m\text{-}H_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{2. }H_2O,\ \Delta]{\text{1. }HNO_2} m\text{-}HOC_6H_4CH_3$$

or else

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[CF_3COOH,\ 75\,^\circ C]{Tl(OOCCF_3)_3} m\text{-}CH_3C_6H_4Tl(OOCCF_3)_2 \xrightarrow[\text{2. }OH^-,\ \text{heat; 3. }H^+]{\text{1. }Pb(OAc)_4,\ Ph_3P} m\text{-}HOC_6H_4CH_3$$

الناتج المحكوم بالاتزان

(ب)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} C_6H_5NHAc \xrightarrow{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4NHAc \xrightarrow[\text{heat}]{NaOH}$$

$$p\text{-}BrC_6H_4NH_2 \xrightarrow{HNO_2,\ 5\,^\circ C} p\text{-}BrC_6H_4N_2^+X^- \xrightarrow{C_6H_5NH_2} p\text{-}BrC_6H_4\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_4\text{-}p\text{-}NH_2$$

مسألة ١٨ — ٥٤ كيف تحضر (أ) C_6H_5D ، (ب) بيوتيل بنزين ثانوى نشيط ضوئياً ؟

(أ) ●

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{2. }DPH_2O_2]{\text{1. }NaNO_2,\ HCl,\ 5\,^\circ C} C_6H_5D \quad \text{or} \quad C_6H_5MgBr \xrightarrow{D_2O} C_6H_5D$$

(ب)

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{sec\text{-}BuCl} \underset{\text{racemate}}{C_6H_5\text{-}sec\text{-}Bu} \xrightarrow[\text{2. }Sn,\ HCl;\ \text{3. }OH^-]{\text{1. }HNO_3,\ H_2SO_4} \underset{\text{racemate}}{p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4\text{-}sec\text{-}Bu}$$

ويمكن فصله بواسطة حمض كربوكسيل نشيط ضوئياً مثل حمض الطرطريك (مسألة ٥ — ٧) ، ثم تزال مجموعة الأمين عن طريق تكوين ملح الديازونيوم والمعاملة بواسطة HPH_2O_2 .

مسألة ١٨ — ٥٥ كيف تحضر النوفوكين $p\text{-}H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2NEt_2$ ، من الطولوين وأى مركب أليفاتى يحتوى على أربع ذرات من الكربون أو أقل .

(١)

$$Et_2NH + H_2C\overset{O}{\text{—}}CH_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2NEt_2$$

(٢)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}NO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow[H_3O^+, \Delta]{KMnO_4} p\text{-}NO_2C_6H_4COOH \xrightarrow{SOCl_2}$$

$$p\text{-}NO_2C_6H_4COCl \xrightarrow[\text{from (1)}]{HOCH_2CH_2NEt_2} p\text{-}NO_2C_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2/Ni} p\text{-}NH_2C_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$$

مسألة ١٨ — ٥٦ عرض أمين نشيط ضوئياً للمثيلة الاستنزافية وإزالة هوفمان ، وعند تعريض الألكين الناتج لعملية التحلل الأوزونى ، تكون خليط متكافىء من الفورمالدهيد والبيوتانال . فما هو هذا الأمين ؟

• الألكين هو ١ — بنتين . $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$ $(H_2C{=}O\ O{=}CHCH_2CH_2CH_3)$ والأمين كيرال ؛ $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$. والاحتمال الآخر هو $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ، وهو ليس كيرالا .

مسألة ١٨ — ٥٧ ارسم مخططاً يبين الفصل الكلى والاستعادة الكية لخليط من المركبات التى لا تقبل الذوبان فى الماء وهى البنزالدهيد (A) ون ، ن — ثنائى مثيل أنيلين (B) ، وكلورو بنزين (C) ، وبارا — كريزول (D) ، وحمض بنزويك (E) .

• أنظر شكل ١٨ — ٢ .

محلول الخليط فى الأثير
استخلص بواسطة HCl مخفف

- طبقة HCl السفلى: $C_6H_5N(CH_3)_2H^+Cl^-$
  - أضف محلول NaOH → $C_6H_5N(CH_3)_2$ (B) فى الأثير
- طبقة الأثير العليا — استخلص بواسطة NaOH
  - طبقة NaOH السفلى: $p\text{-}CH_3C_6H_4O^-Na^+, C_6H_5COO^-Na^+$
    - أضف ثلج جاف (CO_2) أثير
      - طبقة الأثير العليا: $p\text{-}CH_3C_6H_4OH$ (D)
      - طبقة محلول $NaHCO_3$ السفلى: $C_6H_5COO^-Na^+$ → HCl مخفف (أثير) → C_6H_5COOH (E)
  - طبقة الأثير العليا — أضف محلول $NaHSO_3$
    - طبقة الماء السفلى: $C_6H_5{-}CH(OH){-}SO_3Na$ → Na_2CO_3 (أثير) → $C_6H_5CH{=}O$ (A)
    - طبقة الأثير العليا: C_6H_5Cl (C)

شكل ١٨ — ٢

• يتفاعل $CO_2 + NaOH$ ليعطى $NaHCO_3$ ، وفيها تذوب الأحماض الكربوكسيلية وليس الفينولات .

مسألة ١٨ — ٥٨ كيف تحضر المركبات التالية من الكحولات المحتوية على أربع ذرات من الكربون أو أقل ، ومن السيكلو هكسانول وأى كواشف غير عضوية أو مذيبات لازمة : (أ) ع — هكسيل أمين ، (ب) ن — أكسيد ثلاثى إثيل أمين ،

(جـ) ٤ -(ن - مثيل أمينو) هبتان ، (د) سيكلو هكسيل ثنائى مثيل أمين ، (هـ) سيكلو بنتيل أمين ، (و) حمض ٦ - أمينو هكسانويك .

• (أ)

$$(1)\quad C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Br_2,\ H_2O} H_2C\underset{O}{-}CH_2$$

$$(2)\quad n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{SOCl_2} n\text{-}C_4H_9Cl \xrightarrow{Mg} n\text{-}C_4H_9MgCl \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ H_2C\underset{O}{-}CH_2\ \text{from (1)}}$$

$$n\text{-}C_6H_{13}OH \xrightarrow[heat]{Cu} n\text{-}C_5H_{11}CHO \xrightarrow[H_2/Pt]{NH_3} n\text{-}C_6H_{13}NH_2$$

(ب)

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br \xrightarrow{NH_3} (C_2H_5)_3N \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_3NO$$

(جـ)

$$(1)\quad CH_3OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3Br \xrightarrow[NH_3]{excess} CH_3NH_2$$

$$(2)\quad n\text{-}BuOH \xrightarrow[heat]{Cu} n\text{-}PrCHO$$

$$n\text{-}PrOH \xrightarrow{SO_2Cl} n\text{-}PrCl \xrightarrow{Mg} n\text{-}PrMgCl$$

$$n\text{-}PrCHO + n\text{-}PrMgCl \longrightarrow (n\text{-}Pr)_2\overset{H}{\overset{|}{C}}O^-(MgCl)^+ \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$(n\text{-}Pr)_2CHOH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} (n\text{-}Pr)_2C{=}O \xrightarrow[CH_3NH_2\ \text{from (1)}]{H_2/Pt} (n\text{-}Pr)_2CHNHCH_3$$

(د)

$$(1)\quad CH_3OH \xrightarrow[heat]{Cu} H_2CO \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ Ag(NH_3)_2^+} HCOOH$$

(٢) سيكلو هكسانول $\xleftarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7}$ سيكلو هكسانون $\xleftarrow[H_2/Pt]{NH_3}$ سيكلو هكسيل أمين $\xleftarrow[HCOOH\ \text{from (1)}]{H_2CO\ \text{from (1)}}$ سيكلو هكسيل ثنائى مثيل أمين

(هـ) سيكلو هكسانول $\xleftarrow{H_2SO_4}$ سيكلو هكسين $\xleftarrow[H^+,\ heat]{KMnO_4}$ $HOOC(CH_2)_4COOH$ $\xleftarrow[heat]{BaO}$ سيكلو بنتانون $\xleftarrow[H_2/Pt]{NH_3}$ سيكلو بنتيل أمين .

(و) سيكلو هكسانول $\xleftarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7}$ سيكلو هكسانون $\xleftarrow{H_2NOH}$ سيكلو هكسانون أوكزيم $\xleftarrow{H_3O^+}$ كابرولاكتام $\xleftarrow{H_2SO_4}$ حمض ٦ - أمينو هكسانويك

(انظر ص ٣٨١ ، وكذلك مسألة ١٨ - ١٢ (جـ)) .

مسألة ١٨ - ٥٩ استخدم اختبارات بسيطة وسريعة يمكن إجراؤها فى أنابيب اختبار التمييز بين (أ) $CH_3CONHC_6H_5$ ، $C_6H_5CONH_2$ ؛ (ب) $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ ، $p\text{-}ClC_6H_4NH_2$ ؛ (جـ) $(CH_3)_4N^+OH^-$ ، $(CH_3)_2NCH_2OH$ (د) $p\text{-}CH_3COC_6H_4NH_2$ ، $CH_3CONHC_6H_5$.

• (أ) فى وجود NaOH المائية الساخنة ، $C_6H_5CONH_2$ هو الذى يطلق النشادر فقط . (ب) يترسب كلوريد الفضة AgCl من $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ مع نترات الفضة المائية . (جـ) يختزل CrO_3 إلى Cr^{3+} أخضر اللون بواسطة $(CH_3)_2NCH_2OH$ ويتصرف $(CH_3)_4N^+OH^-$ كقاعدة قوية بالنسبة لعباد الشمس . (د) يذيب HCl المخفف البارد $p\text{-}CH_3COC_6H_4NH_2$ ، الذى يعطى كذلك اختبار يودوفورم موجب مع NaOI .

مسألة ١٨ — ٦٠ كيف تحضر من البنزين والطولوين وأى مركب اليفاتى أو غير عضوى (أ) الفا — (بارا — نتروفنيل) اثيل أمين ، (ب) بيتا — (بارا — برومو فنيل) اثيل أمين .

• (أ) بنزين $\xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl}$ $C_6H_5CH_2CH_3$ $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ $p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2CH_3$ $\xrightarrow[uv]{Cl_2}$ $p\text{-}NO_2C_6H_4CHClCH_3$ $\xrightarrow{NH_3}$ $p\text{-}NO_2C_6H_4CH(NH_2)CH_3$

(ب) $C_6H_5CH_3$ $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ $p\text{-}BrC_6H_4CH_3$ $\xrightarrow[uv]{Cl_2}$ $p\text{-}BrC_6H_4CH_2Cl$ $\xrightarrow{KCN}$ $p\text{-}BrC_6H_4CH_2CN$ $\xrightarrow{H_2/Ni}$ $p\text{-}BrC_6H_4CH_2CH_2NH_2$

مسألة ١٨ — ٦١ اقترح صيغة تركيبية للمركب $C_8H_{11}N$ (A) النشيط ضوئياً ، والذى يذوب فى HCl المائى المخفف ، ويتصاعد منه النتروجين عند تفاعله مع HONO .

• المركب أربع درجات من عدم التشبع (لو كان الكانا مستبدلا لكانت صيغته $C_8H_{19}N$) ويدل هذا على وجود حلقة فنيل . وبما أن (A) يذوب فى HCl ، فهو أمين ، ونظراً لأنه يطلق النتروجين مع HONO فهو أمين ١° . وبما أنه نشيط ضوئياً فلابد وأن يحتوى على ذرة كربون كيرالية ، ولا يمكن أن تكون مجموعة الأمين NH_2 متصلة بالحلقة ، لأن ذرتى الكربون الباقيتين لا يمكن وضعهما بحيث تعطيان ذرة كربون كيرالية ، ولهذا يجب أن تكون مجموعة NH_2 متصلة بسلسلة جانبية ، والمركب هو $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$.

مسألة ١٨ — ٦٢ كيف يمكن التمييز بين ن — مثيل انيلين ، وأورثو — طولويدين بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء ؟

• أورثو — طولويدين أمين ١° وله زوجين من القمم (امتداد متناسق وغير متناسق) فى مدى امتداد N—H . ن — مثيل أنيلين أمين ٢° ، وله قمة واحدة فقط .

مسألة ١٨ — ٦٣ الأيونات الأصلية لكل من الأمينات A ، B ، D ، E لها قمم عند m/e = ٥٩ . وأكثر القمم بروزا هى m/e = ٤٤ لكل من A، B ، ٣٠ للمركب D ، ٥٨ للمركب E . اكتب تركيب كل أمين وتركيب الأيون الذى يعطى أعلى قمة لكل منها .

بما أن القمة الأصلية تظهر عند m/e = ٥٩ ، فإن الصيغة هى C_3H_9N . والتفتت الرئيسى للأمينات يحدث عند الرابطة المجاورة لذرات الكربون — الفا .

$$-\overset{|}{\underset{|}{N}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\,\vdots$$

وتعتبر الرابطة C—C أضعف من الرابطة C—H ، وهى تنكسر بسهولة عنها ، وتفقد كل من الأمينات A ، B ، مجموعة مثيل CH_3 (m = ١٥) : ٥٩ — ١٥ = ٤٤

والأيسومران هما :

$$CH_3NHCH_2CH_3 \xrightarrow{-e^-} [CH_3\dot{N}HCH_2 \vdots CH_3]^+ \longrightarrow \underset{(A)}{CH_3\overset{H}{\overset{|}{N^+}}=CH_2} + \cdot CH_3$$

$$H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{-e^-} \left[H_2\dot{N}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \vdots CH_3\right]^+ \longrightarrow \underset{(B)}{H_2\overset{+}{N}=CHCH_3} + \cdot CH_3$$

ويفقد الأمين D مجموعة CH_2CH_3 (٥٩ — ٢٩ = ٣٠) .

$$H_2NCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-e^-} [H_2\dot{N}CH_2 \,/\, \dot{C}H_2CH_3]^+ \longrightarrow H_2\overset{+}{N}{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_3$$

كما يفقد الأمين E ذرة هيدروجين (٥٩ — ١ = ٥٨) .

$$(CH_3)_3N \xrightarrow{-e^-} \left[(CH_3)_2\dot{N}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}} \,/\, H \right]^+ \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{N}{=}CH_2 + H\cdot$$

مسألة ١٨ — ٦٤ ما هو المركب C_3H_7NO الذى يعطى طيف الرنين النووى المغناطيسى التالى :

δ = ٦٫٥ ، إشارة مفــردة عريضة (ذرتا هيدروجين) ، δ = ٢٫٢ رباعية (ذرتا هيدروجين) ، δ = ١٫٢ ثلاثية (٣ ذرات هيدروجين) ؟

• نسبة التكامل وهى ٢ : ٢ : ٣ تدل على وجود سبع ذرات من الهيدروجين . وتنشأ كل من القمم δ = ٢٫٢ ، δ = ١٫٢ عن مجموعة CH_2CH_3— ، كما يتضح من انقسامها ، وتتصل هذه المجموعة بمجموعة $C{=}O$ ، ويستدل على ذلك من قيمة δ = ٢٫٢ للذرات الهيدروجين الموجودة بمجموعة CH_2 . وتنشأ الإشارة المفردة عند δ = ٦٫٥ عن ذرات هيدروجين أميد . والمركب هو بروباناميد $CH_3CH_2CONH_2$.

الفصل التاسع عشر

هاليدات الأريل

١٩ – ١ مقدمـــة

تحتوى هاليدات الأريل على ذرة هالوجين (X) متصلة مباشرة بإحدى ذرات الكربون فى حلقة البنزين ، ومثال ذلك كلورو بنزين C_6H_5Cl . والمركبات التى توجد بها X فى السلسلة الجانبية مثل كلوريد البنزيل ($C_6H_5CH_2Cl$) تسمى هاليدات أريل الكيل ، ولها خواص هاليدات الألكيل .

١٩ – ٢ تفاعلات هاليدات الأريل

هاليدات الأريل ، مثلها فى ذلك مثل هاليدات الفاينيل $R_2C = CR\ X$ لا تدخل فى تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية تحت الظروف التى تتفاعل فيها هاليدات الألكيل . وتعتبر X مثبطة للنشاط فى الاستبدال الألكتروفيل وهى توجه إلى مواضع أورثو وبارا – (مسألة ١١ – ٧ (جـ)) .

مسألة ١٩ – ١ اشرح السبب فى أن مركبات بارا – ثنائى هالو بنزين لها نقط انصهار أعلى وذوبانية أقل من أيسومرات الأورثو والميتا .

• تكون نقطة انصهار أيسومر البارا أعلى وذوبانيته أقل من أيسومرات الأورثو والميتا ، لأنه أكثر تناسقاً وبذلك ينتظم جيداً فى الشبكة البلورية . ونتيجة لذلك تصبح القوى بين – الجزيئية أكبر .

مسألة ١٩ – ٢ يستخدم تفاعل $AgNO_3$ الكحولية مع الهاليدات العضوية لتعيين النشاط والتركيب . وضح ما إذا كانت المركبات الهالوجينية التالية (i) تتفاعل بسهولة عند درجة حرارة الغرفة ، (ii) تتفاعل بسهولة عند التسخين فقط ، (iii) تكون خاملة حتى بالنسبة لنترات الفضة الكحولية الساخنة :

(أ) بروموبنزين ، (ب) بروميد بيوتيل ثلاثى ، (جـ) كلوريد ه – هكسيل ، (د) بروميد بنزيل ، (هـ) رابع كلوريد الكربون ، (و) كلوريد بيوتيل ثانوى ، (ز) يوديد ه – هكسيل .

• كلما زاد ثبات R^+ ، زاد نشاط RX. (أ) هاليداريل ؛ Ar^+ عديم الثبات ، (iii) . (ب) RX °٣ ؛ R^+ ثابت (i) . (جـ) RX °١ ؛ R^+ غير ثابت ، يمكن تفاعله بطريقة S_N2 وبطء (ii) . (د) هاليد بنزيل ؛ R^+ ثابت (i) . (هـ) CCl_3^+ غير ثابت بسبب تأثير ذرات الكلور الساحب للألكترونات . وهناك كذلك إعاقة فراغية كبيرة تجاه هجوم S_N2 (iii) . (و) RX °٢ ؛ R^+ غير تام الثبات (ii) . (ز) بالرغم من أن RX °١ كما فى جزء (جـ) ، إلا أن RI أكثر نشاطاً من RCl ، لأن AgI أقل ذوباناً من AgCl (i) .

مسألة ١٩ – ٣ كيف يمكن لنظرية الرنين أن تشرح النشاط المنخفض لهاليدات الأريل وهاليدات الفاينيل ؟

يعزى نشاطها المنخفض تجاه الاستبدال النيوكليوفيل إلى (١) وجود بعض صفات الرابطة الثنائية فى رابطة C—X التى تجعلها تبعاً لذلك أقصر وأقوى ، (٢) وجود شحنة موجبة على X .

$$H{:}\overset{H}{C}{::}\overset{H}{C}{:}\ddot{X}{:} \longleftrightarrow H{:}\overset{H}{\underset{-}{C}}{:}\overset{H}{C}{::}\overset{+}{X}{:}$$

مسألة ١٩ — ٤ كيف يمكن لطول الرابطة وعزم الازدواج بالنسبة لروابط C—X أن تساند التفسير القائم على الرنين والمتعلق بانخفاض نشاط هاليدات الأريل والفاينيل ؟

● الروابط الثنائية أقصر وأقوى من الروابط الأحادية بين نفس الذرات . ويقل طول الرابطة C—Cl (١٦٩pm) فى كلوريد الأريل والفاينيل عن مثيلتها فى أغلب كلوريدات الألكيل (١٨٠ pm) . والرابطة C—Cl رابطة قطبية ، والفرق فى السالبية بين ذرة الكربون (٢,٥) وذرة الكلور (٣,٥) يؤدى إلى أن يصبح لهذه الرابطة عزم ازدواج مقداره ٢,٠٢ — ٢,١٥ D فى كلوريدات الألكيل . ولكلوريدات الأريل والفاينيل عزم ازدواج أقل ومقداره ١,٧ D ، ١,٤ D على الترتيب ، وذلك بسبب التراكيب المساهمة التى يكون فيها الكلور شحنة موجبة والكربون شحنة سالبة . وتتعارض هذه الشحنات مع بعضها وبذلك تقلل من قطبية الرابطة .

مسألة ١٩ — ٥ ما هو الهالوجين الأمثل (X) الذى يؤدى إلى لا مركزية الكثافة الألكترونية وانتشارها على حلقة البنزين ؟

● كلما صغر حجم X ، قل طول الرابطة مع الكربون . ويكون تداخل أوربتالات p بالنسبة الروابط القصيرة أكثر تأثيراً (ارتباط π الممتد) مما يؤدى إلى مزيد من لا مركزية الشحنة . وترتيب التأثير بالنسبة للامركزية بواسطة p-p ارتباط π الممتد هو

$$F > Cl > Br > I$$

١٩ — ٣ طرق تحضير هاليدات الأريل

١ — الهلجنة المباشرة بالاستبدال الألكتروفيلى (مسألة ١١ — ٢ (أ)) .

٢ — تفاعل ساندماير لأملاح الديازونيوم (ص ٤٠٩) .

٣ — الثلية (التفاعل مع مشتق الثاليوم) (مسألة ١١ — ٢ (و)) .

$$ArH + Tl(OOCCF_3)_3 \longrightarrow ArTl(OOCCF_3)_2 \xrightarrow{KX} [ArTlX_2] \xrightarrow{\Delta} ArX \quad (X = F, Br, I)$$

لتحضير ArF ، يسخن $ArTlF_2$ مع BF_3

مسألة ١٩ — ٦ مبتدئاً بالبنزين وضح خطوات تحضير كل من (أ) ميتا — كلورو نتروبنزين ، (ب) بارا — كلورو نتروبنزين ، (جـ) بارا — برومو أنيلين .

(أ)

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} m\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

(ب)

$$C_6H_6 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

(جـ)

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ Sn, HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow{Ac_2O} C_6H_5NHAc \xrightarrow{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4NHAc \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} p\text{-}BrC_6H_4NH_2 + AcOH$$

١٩ – ٤ الخواص الكيميائية

الاستبدال النيوكليوفيل الأروماتى (ص ٢٢٨)

١ – ميكانيكية الاستبدال ثنائية الجزىء :

يعتبر استبدال مجموعة تاركة جيدة من حلقة البنزين مثل أيون الهاليد (X^-) أكثر سهولة من استبدال H^- بواسطة النيوكليوفيلات . ويساعد وجود المستبدلات الجاذبة للالكترونات مثل NO_2 ، CN فى مواضع أورثو وبارا ، على الاستبدال النيوكليوفيل لمجموعة X فى هاليدات الأريل . وكلما زاد عدد هذه المستبدلات فى مواضع الأورثو والبارا ، زادت سرعة التفاعل وقل الاحتياج إلى الظروف المتشددة .

$$C_6H_5Cl \xrightarrow{NaOH,\ 300\ ^\circ C} C_6H_5OH$$

$$p\text{-}O_2NC_6H_4Cl \xrightarrow[160\ ^\circ C]{15\%\ NaOH} p\text{-}O_2NC_6H_4OH$$

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3Cl \xrightarrow[130\ ^\circ C]{Na_2CO_3} 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OH$$

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow[warm]{H_2O} 2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2OH$$

مسألة ١٩ – ٧ أكتب صيغ الرنين التى تفسر عملية التنشيط للاستبدال النيوكليوفيل الأروماتى ثنائى الجزىء والتى تتضمن لا مركزية الشحنة على الكربانيون الوسيط بواسطة مستبدلات البارا – التالية :

(أ) $-NO_2$ ، (ب) $-CN$ ، (جـ) $-N=O$ ، (د) $-CH=O$

* تكتب فيما يلى تراكيب الرنين التى تحتوى على شحنة سالبة على ذرة الكربون – بارا ، وذلك لتوضيح لامركزية الشحنة ، وانتشارها من ذرة كربون الحلقة إلى مستبدل البارا .

(أ) X Nu ↔ X Nu (N^+, ^-O, O^-)

(ب) X Nu ↔ X Nu (C≡N: ; C=N:$^-$)

(جـ) X Nu ↔ X Nu (:N=O ; :N–O$^-$)

(د) X Nu ↔ X Nu (H–C=O ; H–C–O$^-$)

مسألة ١٩ – ٨ قارن بين تفاعلات الاستبدال الألكتروفيل والاستبدال النيوكليوفيل الأروماتية ثنائية الجزئ ، وبين تفاعلات S_N2 الأليفاتية على ضوء (أ) عدد الخطوات والحالات الانتقالية ، (ب) صفات المواد الوسيطة .

(أ) الاستبدال الأروماتي الألكتروفيل أو النيوكليوفيل ثنائي الجزيء ، يتم في خطوتين وتكون الخطوة الأولى فيه بطيئة ومحددة للمعدل ، ثم تتبعها خطوة ثانية سريعة . أما تفاعلات S_N2 الأليفاتية فهي تتم في خطوة واحدة فقط . وهناك حالتان انتقاليتان للاستبدال الأروماتي وحالة واحدة فقط للاستبدال الأليفاتي . (ب) تفاعلات S_N2 ليس لها وسيط . وفي الاستبدال الألكتروفيل الأروماتي يكون الوسيط عبارة عن أيون كربونيوم (كربوكاتيون) ، في حين يكون الوسيط في الاستبدال النيوكليوفيل على هيئة – أنيون .

٢ تفاعلات الإزالة – الإضافة .

تدخل هاليدات الأريل غير المنشطة في تفاعلات استبدال مع القواعد فائقة القوة مثل أيون الأميد NH_2^- بميكانيكية تعرف باسم ميكانيكية الإزالة – الإضافة (بنزاين benzyne) .

مسألة ١٩ – ٩ كيف يمكن للملاحظات التالية أن تساند ميكانيكية البنزاين ؟ (أ) لا تتفاعل المركبات التي تنقصها ذرة هيدروجين في موضع الأورثو مثل ٢,٦ – ثنائي مثيل كلورو بنزين . (ب) يتفاعل ٢,٦ – ثنائي ديوتيرو بروموبنزين ببطء أكثر من برومو بنزين . (جـ) يتفاعل أورثو – برومو أنيسول $o\text{-}CH_3OC_6H_4Br$ مع $NaNH_2/NH_3$ لتكوين ميتا – أنيزيدين . (د) يعطي كلورو بنزين الذي ترتبط فيه ذرة الكلور بذرة كربون ^{14}C ، حوالي ٥٠ ٪ أنيلين يحتوي على مجموعة NH_2 مرتبطة بذرة ^{14}C ، ٥٠ ٪ أنيلين ترتبط فيه مجموعة NH_2 بذرة الكربون أورثو بالنسبة لذرة ^{14}C .

(أ) لا تحدث الإزالة المجاورة 'vicinal elimination' في غياب الهيدروجين أورثو لذرة الكلور .

(ب) يوضح تأثير النظير الأولي (مسألة ٧ – ٢٩ (جـ)) أنه قد تم كسر رابطة هيدروجين في الخطوة المحددة للمعدل ، ويتمشى ذلك مع الخطوة الأولى في ميكانيكية البنزاين ، وهي محددة المعدل .

(جـ) لا يحتاج NH_2^- إلى مهاجمة ذرة الكربون C^2 التي يتركها أيون البروم Br^- ، ولكنه يستطيع أن يضيف عند C^3.

(د)

التفاعل مع الفلزات :

١ ــ كواشف جرينيارد :

ArX أقل نشاطاً من RX فى تكوين مركبات جرينيارد . ويستخدم تتراهيد روفيوران كمذيب لمركب ArCl .

٢ ــ مركبات أريل ليثيوم :

$$C_6H_5Cl + 2Li \longrightarrow LiCl + \underbrace{C_6H_5{:}Li \longleftrightarrow C_6H_5^{:-}Li^+}_{\text{فنيل ليثيوم}}$$

ArLi أكثر نشاطاً من ArHgX بسبب الزيادة فى نسبة الصفة الأيونية فى الرابطة بين الكربون والفلز .

٣ ــ تفاعل أولمان مع النحاس :

$$2\,CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}I + Cu \xrightarrow{\text{heat}} CuI_2 + CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3$$

٤,٤ ــ ثنائى مثيل باى فنيل

مسألة ١٩ ــ ١٠ استخدم كواشف غير عضوية وأى مركب عضوى به ذرة كربون واحدة لتحضير (أ) كحول بارا ــ مثيل بنزيل من بارا ــ كلورو طولوين ، (ب) بارا ــ ثنائى كلورو بنزين من بارا كلورو نتروبنزين .

• (أ)

$$p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \xrightarrow[-LiCl]{2Li} p\text{-}Li^+\,{}^-C_6H_4\text{—}CH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ H_2CO} p\text{-}HOCH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3$$

(ب)

$$p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\text{—}NO_2 \xrightarrow{Zn,\ HCl} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\text{—}N_2^+Cl^- \xrightarrow{CuCl} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\text{—}Cl$$

مسائل اضافية

مسألة ١٩ ــ ١١ ما هى ذرة الكلور فى ١,٢,٤ ــ ثلاثى كلورو بنزين التى تتفاعل مع $^-OCH_2COO^-$ لتعطى قاتل الأعشاب « ٢,٤ ــ D » ؟ أذكر تركيب « ٢,٤ ــ D » .

• ذرات الكلور ساحبة للألكترونات ، وهى تؤدى إلى تنشيط الحلقة تجاه الهجوم النيوكليوفيل . وتستبدل ذرة الكلور عند C^1 لأنها فى موضع أورثو وبارا بالنسبة لذرتى الكلور الأخريين .

$$1,2,4\text{-}Cl_3C_6H_3\ (\text{Cl}^1{\swarrow},\ \text{Cl}(o),\ \text{Cl}(p)) + {}^-OCH_2COO^- \longrightarrow 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3\text{—}OCH_2COO^- + Cl^-$$

"2,4-D"

مسألة ١٩ – ١٢ استخدم طريقة الثلية (التفاعل مع مشتق الثاليوم) لتحضير (أ) ميتا – برومو – أيسوبروبيل بنزين من $C_6H_5CHMe_2$ ، (ب) أورثو – يودوبنزوات الميثيل من بنزوات الميثيل .

(أ)

أيسوبروبيل بنزين $\xrightarrow[25\,^\circ C]{Tl(OOCCF_3)_3}$ ناتج محكوم بالمعدل ($Tl(OOCCF_3)_2$ في موضع بارا) $\xrightarrow{75\,^\circ C}$ ناتج محكوم بالاتزان ($Tl(OOCCF_3)_2$ في موضع ميتا) $\xrightarrow{KBr}$ ميتا – برومو أيسوبروبيل بنزين (Br)

(ويمكن الانتقال مباشرة من أيسوبروبيل بنزين إلى الناتج المحكوم بالاتزان عند $75\,^\circ C$)

(ب)

بنزوات الميثيل ($CH_3O-C=O$) $\xrightarrow{Tl(OOCCF_3)_3}$ ($CH_3O-C=O$ مع $Tl(OOCCF_3)_2$ في موضع أورثو) $\xrightarrow[\text{or } KI,\ \Delta]{I_2}$ ($CH_3O-C=O$ مع I في موضع أورثو)

وبالرغم من أن مجموعة الاستر $COOCH_3$ (وكذلك COOH) مجموعة موجهة – ميتا ، إلا أن تفاعل الثلية يحدث فى موضع الأورثو . ويرجع ذلك إلى تكوين مركب معقد أولا بين $\overset{+}{Tl}(OOCF_3)_2$ وذرة الأكسجين فى مجموعة الكربونيل C=O .

مسألة ١٩ – ١٣ تحضر ثنائى الكيل أمينات بتفاعل بارا – نتروزو – ن ، ن – ثنائى الكيل أمينات مع KOH المائية اذكر خطوات تحضير $(n\text{-}C_4H_9)_2NH$ من $n\text{-}C_4H_9Br$ ، $C_6H_5NH_2$ ، ثم صنف تفاعل مركب النتروزو مع KOH .

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9Br} C_6H_5N(n\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{HNO_2} p\text{-}ON{-}C_6H_4{-}N(n\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{KOH} p\text{-}ON{-}C_6H_4{-}OH + (n\text{-}C_4H_9)_2NH$$

بارا – نتروزوفينول

هذا تفاعل استبدال نيوكليوفيل أروماتى ثنائى الجزىء ، تكون فيه مجموعة NO مستبدلا جاذباً للألكترونات يساعد على تثبيت الكربانيون بعدم مركزية الشحنة السالبة . (أنظر مسألة ١٩ – ٧ (جـ)) .

مسألة ١٩ – ١٤ فسر هذه المشاهدات : (أ) يتكون حمض بارا – نتروبنزين سلفونيك عند تفاعل بارا – نتروكلورو بنزين مع $NaHSO_3$ ، ولا يمكن تكوين حمض بنزين سلفونيك من الكلورو بنزين بهذا التفاعل . (ب) يعطى ٢،٤،٦ – ثلاثى نترو أنيسول مع $NaOC_2H_5$ نفس الناتج الذى يعطيه ٢،٤،٦ – ثلاثى نترو فينيتول مع $NaOCH_3$.

(أ) يحدث الاستبدال النيوكليوفيل الأروماتى مع بارا – نترو كلورو بنزين وليس مع كلورو بنزين ، لأن مجموعة NO_2 تثبت الكربانيون (مسألة ١٩ – ٧ (أ)) .

$$O_2N{-}C_6H_4{-}Cl + Na^{+}{:}SO_3H^{-} \longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}SO_3H + NaCl$$

(ب) الناتج ملح صوديوم يتكون بإضافة الكوكسيد

$$O_2N\text{-}C_6H_2(NO_2)_2\text{-}OCH_3 \xrightarrow{Na^+OC_2H_5^-} \left[O_2N\text{-}C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(OC_2H_5)^-\right]Na^+ \xleftarrow{Na^+OCH_3^-} O_2N\text{-}C_6H_2(NO_2)_2\text{-}OC_2H_5$$

مسألة ١٩ — ١٥ اعط أعداداً من ١ للأقل إلى ٣ للأعلى لتوضيح النشاطات النسبية للمركبات الآتية مع الكواشف الموضحة : (أ) $(I)C_6H_5CH_2CH_2Br$ ، $(II)C_6H_5CHBrCH_3$ ، $(III)C_6H_5CH{=}CHBr$. مع نترات الفضة الكحولية ؛ (ب) $(I)CH_3CH_2Cl$ ، $(II)C_6H_5CH_2Cl$ ، $(III)C_6H_5Cl$ ، مع سيانيد البوتاسيوم ؛ (جـ) ميتا — نترو كلور وبنزين (I) ، ٢,٤ — ثنائى نترو كلورو بنزين (II) ، بارا — نترو كلورو بنزين (III) مع ميثوكسيد الصوديوم .

• أنظر جدول ١٩ — ١

جدول ١٩ — ١

	I	II	III
(أ) تفاعل S_N1	٢ (أولى)	٣ (بنزيل)	١ (فاينيل)
(ب) تفاعل S_N2	٢ (أولى)	٣ (بنزيل)	١ (أريل)
(جـ) استبدال نيوكليوفيلى أروماتى	١ (ميتا)	٣ (أورثو وبارا)	٢ (بارا)

مسألة ١٩ — ١٦ اذكر أسماء النواتج ، إن وجدت ، التى تتكون عند معاملة C_6H_5Br بواسطة (أ) محلول ٥ ٪ من NaOH المائى الساخن ، (ب) Mg فى الأثير (جـ) NH_3 ومسحوق النحاس ، (د) H_2SO_4 المدخن ، (هـ) Cl_2 ، $FeCl_3$ (و) C_6H_6 ، $AlCl_3$ ، (ز) Cu عند ٢٠٠ م .

• (أ) لا يحدث تفاعل . (ب) بروميد فنيل مغنسيوم . (جـ) لا يحدث تفاعل (د) أورثو وبارا — حمض برومو بنزين سلفونيك . (هـ) اورثو وبارا — كلورو برومو بنزين . (و) لا يحدث تفاعل . (ز) باى فنيل .

مسألة ١٩ — ١٧ تنبأ بناتج تفاعل C_6D_5Br مع $NaNH_2/NH_3$

• ٢,٣,٤,٥ — رباعى ديوتيرو أنيلين . تستبدل ذرة ديوتيريوم أورثو للبروم بذرة هيدروجين من NH_3 .

مسألة ١٩ — ١٨ بعد أن يتفاعل $o\text{-}DC_6H_4F$ لفترة قصيرة مع $NaNH_2/NH_3$ ، تحتوى المادة الابتدائية المسترجعة (غير المتفاعلة) على بعض من C_6H_5F . ولا يتكون C_6H_5Br من $o\text{-}DC_6H_4Br$ تحت نفس الظروف . علل ذلك .

F^- مجموعة تاركة أضعف بكثير من Br^-

$$o\text{-}FC_6H_4D \xrightarrow[-D^+]{NH_2^-} o\text{-}FC_6H_4^- \xrightarrow[fast]{NH_3} C_6H_5F + NH_2^-$$

$$o\text{-}FC_6H_4^- \xrightarrow{slow} C_6H_4\ (\text{benzyne}) + F^-$$

$$o\text{-}BrC_6H_4D \xrightarrow[-D^+]{NH_2^-} o\text{-}BrC_6H_4^- \xrightarrow{fast} C_6H_4\ (\text{benzyne}) + Br^-$$

مسألة ١٩ – ١٩ تعرف على المركبات من (A) إلى (D) .

$$(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[HCl]{Sn} (B) \xrightarrow[HCl,\ 5\,^\circ C]{HONO} (C) \xrightarrow[\Delta]{(D)} p\text{-}CH_3C_6H_4F$$

(A) طولوين ، (B) بارا – طولويدين ، (C) بارا – طولوين ديازونيوم كلوريد ،(D) HBF_4 .

مسألة ١٩ – ٢٠ استنتج تركيب المركبات الأروماتية ذات الصيغة C_7H_7Cl التي تتأكسد لتعطى (أ) مركبا أروماتياً لا يحتوى على الهالوجين ، (ب) هاليد أريل .

(أ) يجب أن تتصل ذرة الكلور بالسلسلة الجانبية ؛ كلوريد بنزيل . (ب) يجب أن تتصل ذرة الكلور بالحلقة ؛ كلورو طولوين .

مسألة ١٩ – ٢١ أذكر طرق تخليقية معملية للمركبات التالية مبتدئاً بالبنزين أو الطولوين وأى كاشف غير عضوى : (أ) بارا – كلورو بنزال كلوريد ، (ب) ٤,٢ ثنائى نتروانيلين ، (جـ) ميتا – كلوروبنزو ثلاثى كلوريد ، (د) ٥,٢ – ثنائى برومو نتروبنزين .

(أ)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Cl_2/Fe} p\text{-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} p\text{-}ClC_6H_4CHCl_2$$

(ب)

$$C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2/Fe} C_6H_5Cl \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3Cl \xrightarrow{NH_3} 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3NH_2$$

(جـ)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[h\nu]{3Cl_2} C_6H_5CCl_3 \xrightarrow{Cl_2/Fe} m\text{-}ClC_6H_4CCl_3$$

(د)

$$C_6H_6 \xrightarrow{Br_2/Fe} p\text{-}C_6H_4Br_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} 2,5\text{-dibromonitrobenzene}$$

مسألة ١٩ — ٢٢ علل المشاهدات التالية ، (أ) يعطى تفاعل بارا — برومو طولوين مع NaOH عند درجات الحرارة العالية كميات متساوية من بارا وميتا — كريزول . (ب) يتكون هيدروكربون $C_{25}H_{20}$ عندما يتفاعل مول واحد من كل من C_6H_5Cl ، $(C_6H_5)_3C^-K^+$ مع $K^+NH_2^-$ فى النشادر . (جـ) يحضر ٤،٢ — ثنائى نترو كلورو بنزين بنيترة C_6H_5Cl ، ولكن لا يمكن عزله إذا غسل ناتج التفاعل بمحلول بيكربونات الصوديوم لإزالة الحمض .

• (أ)

$$p\text{-}CH_3C_6H_4Br \xrightarrow{OH^-} [\text{methylbenzyne}] \xrightarrow[OH^-]{H_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4OH + m\text{-}CH_3C_6H_4OH$$

(ب) البنزاين المتكون من الكلورو بنزين يضيف الأيون : $(C_6H_5)_3C^-$ ، ثم H^+ ليعطى $C(C_6H_5)_4$

(جـ) الاستبدال النيوكليوفيلى للكلور فى المحلول القاعدى ، يعطى ٤،٢ — ثنائى نتروفينول .

الفصل العشرون

احماض السلفونيك الأروماتية

مركبات الكبريت العضوية

٢٠ — ١ مقـــــدمة

تحتوى أحماض السلفونيك الأروماتية على المجموعة $—SO_2OH$ مرتبطة بالحلقة الأروماتية $Ar—SO_2OH$ أو $Ar—SO_3H$ ، وهى تختلف عن الاسترات العضوية لحمض الكبريتيك مثل كبريتات الفنيل الهيدروجينية $(C_6H_5—OSO_3H)$ التى ترتبط فيها إحدى ذرات كربون الحلقة بذرة أكسجين .

ولتسمية أحماض السلفونيك ، يضاف المقطع « حمض السلفونيك » إلى بقية اسم المركب ، بالإضافة إلى الأعداد أو الكلمات أورثو ، وبارا ، وميتا للدلالة على موضع المستبدلات فى الحلقة . وتسمى كذلك المجموعة SO_3H باسم مجموعة السلفو .

وتذوب أحماض السلفونيك فى الماء .

مسألة ٢٠ — ١ اذكر أسماء المركبات التالية :

(أ) $C_6H_5—S(=O)_2—OH$ (ب) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$ (جـ) $p\text{-}ClC_6H_4SO_3^-Na^+$ (د) $CH_3C_6H_3(SO_3H)_2$ (2,4) (هـ) $p\text{-}HOOCC_6H_4SO_3H$

• (أ) حمض بنزين سلفونيك . (ب) حمض بارا – طولوين سلفونيك . (جـ) بارا – كلوروبنزين سلفونات الصوديوم. (د) حمض ١ – مثيل – ٢،٤ – بنزين ثنائى السلفونيك . (هـ) حمض بارا – سلفوبنزويك (مجموعة الكربوكسيل لها الأولوية على مجموعة السلفونيك فى التسمية) .

٢٠ — ٢ التحضير

١ – السلفنة الألكتروفيلية المباشرة (مسألة ١١ – ٢ (جـ)) .

٢ – التكوين المباشر لكلوريدات السلفونيل :

$$ArH + ClSO_3H \longrightarrow ArSO_2Cl + H_2O$$

حمض كلوروسلفونيك   كلوريد سلفونيل

مسألة ٢٠ — ٢ يمكن فصل واستعادة أحماض السلفونيك من مخلوط السلفنة (H_2SO_4) على هيئة أملاح الصوديوم بإضافة كربونات الكالسيوم ثم كربونات الصوديوم . ارسم مخططاً يبين الخطوات .

$$\left.\begin{matrix} H_2SO_4 \\ ArSO_3H \end{matrix}\right\} \xrightarrow{CaCO_3} \begin{matrix} CaSO_4\downarrow \text{ (راشح)} \\ (ArSO_3)_2Ca \text{ (محلول)} \end{matrix} \xrightarrow{Na_2CO_3} \begin{matrix} CaCO_3\downarrow \text{ (راشح)} \\ ArSO_3Na \text{ (بخر)} \end{matrix}$$

٣ — أكسدة مركبات الكبريت :

$$\underset{\text{ثيوفينول}}{C_6H_5SH} \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5SO_3H$$

$$2\,p\text{-}ClC_6H_4NO_2 \xrightarrow{Na_2S_2} \underset{\text{ثنائي كبريتيد}}{p\text{-}O_2NC_6H_4SSC_6H_4NO_2\text{-}p} \xrightarrow{HNO_3} 2\,p\text{-}O_2NC_6H_4SO_3H$$

٤ — الاستبدال النيوكليوفيل الأروماتى :

$$p\text{-}O_2NC_6H_4Cl \xrightarrow{NaHSO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4SO_3H$$. (أنظر مسألة ١٩ — ١٤ (أ))

٢٠ — ٣ الخواص الكيميائية

تفاعلات ذرات هيدروجين حلقة البنزين :

مجموعة السلفونيك SO_3H — الجاذبة للألكترونات القوية ، تقلل من نشاط الحلقة بالنسبة للاستبدال الالكتروفيل وتوجه لموضع ميتا .

تفاعلات مجموعة السلفونيك

١ — حمض قوى (تستخدم كحمض عضوى حافز)

٢ — تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل $(Ar\ SO_2\text{—}OH)$

استرات وأميدات أحماض السلفونيك (ص ٤٣٥) يصعب تحضيرها مباشرة من أحماض السلفونيك وهى تحضر من كلوريدات السلفونيل .

$$\left.\begin{matrix} \text{حمض} & ArSO_2OH \\ \text{ملح} & ArSO_2ONa \end{matrix}\right\} + PCl_5 \longrightarrow ArSO_2Cl + POCl_3 + \left\{\begin{matrix} HCl \\ NaCl \end{matrix}\right.$$

٣ — استبدال مجموعة حمض السلفونيك :

(أ) إزالة مجموعة السلفونيك 'desulfonation' أو الاستبدال الألكتروفيل بواسطة H^+ .

$$ArSO_3H + H_2O \underset{\text{fum. }H_2SO_4}{\overset{50\%\text{ aq. }H_2SO_4,\ 150\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} ArH + H_2SO_4$$

(ب) الاستبدال النيوكليوفيل لمجموعة السلفونات

$$ArSO_3Na + Na^+Nu^- \xrightarrow{\text{heat}} ArNu + Na_2SO_3 \quad (Nu^- = OH^-, CN^-)$$

مسألة ٢٠ – ٣ استخدم مبدأ الانعكاس الميكروسكوبي لشرح ميكانيكية إزالة مجموعة السلفونيك

$$ArSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{Ar}(SO_3^-)(H) \rightleftharpoons ArH + SO_3$$

مسألة ٢٠ – ٤ اشرح التفاعلات التالية :

(أ) حمض ١,٤ – ثنائي مثيل – ٢ – بنزين سلفونيك + H_2O+$2Br_2$ ← ١,٤ ثنائي مثيل – ٢,٥ – ثنائي برومو بنزين .

(ب) حمض سلفانيليك (حمض بارا – أمينوبنزين سلفونيك) +$3Br_2$ ← ٢,٤,٦ – ثلاثي برومو انيلين

(جـ) حمض ٤ – هيدروكسي – ١,٣ – بنزين ثنائي سلفونيك +HNO_3 ← ٢,٤,٦ – ثلاثي نتروفينول .

• جميع تلك التفاعلات عبارة عن استبدال الكتروفيلي لمجموعة SO_3H على هيئة SO_3، H^+ من المركبات المحتوية على مجموعة منشطة .

(أ) 1,4-dimethyl-2-benzenesulfonic acid (CH_3, SO_3H, CH_3) $\xrightarrow{Br_2}$ 1,4-dimethyl-2,5-dibromobenzene (CH_3, Br, Br, CH_3)

(ب) NH_3^+ / SO_3^- benzene $\xrightarrow{Br_2}$ NH_2, Br, Br, Br benzene

(جـ) SO_3H, HO_3S, OH benzene $\xrightarrow{HNO_3}$ NO_2, O_2N, NO_2, OH benzene

مسألة ٢٠ – ٥ تشبه السلفنة عمليات النيترة والهلجنة في أنها استبدال الكتروفيلي ، ولكنها تختلف عنها في أنها انعكاسية كما أن لها تأثير النظير وهو تأثير كيناتيكي أولي متوسط . وضح ذلك برسم منحنيات الانثالبي (H) ضد مكونات التفاعل .

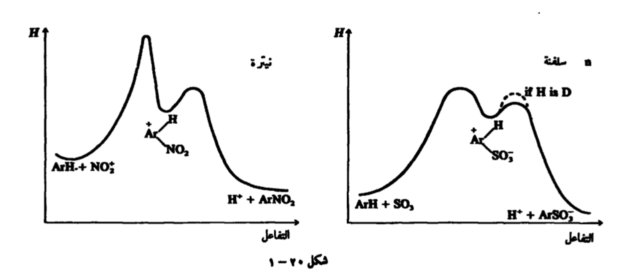
• في عملية النيترة (وفي غيرها من الاستبدالات الألكتروفيلية غير الانعكاسية) تكون الحالة الانتقالية (TS) للتفاعل

$$\left[Ar\langle^{H}_{NO_2}\right]^+$$

وهي عندما تفقد H^+ تكون لها $\Delta H^{\neq}$ أصغر بكثير من $\Delta H^{\neq}$ للحالة الانتقالية للتفاعل الذي يتم فيه فقد NO_2^+. أما في حالة السلفنة فإن $\Delta H^{\neq}$ لفقد SO_3 من

$$\left[\overset{+}{Ar}\langle^{H}_{SO_3^-}\right]$$

لايزيد كثيراً على $\Delta H^{\neq}$ الناتجة من فقد H^+ .



شكل ٢٠ — ١

وعلى ضوء ثوابت المعدل النوعية

$$ArH + SO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{+}{Ar}\binom{H}{SO_3^-} \xrightarrow{k_2} ArSO_3^- + H^+$$

خطوة ١ خطوة ٢

تكون k_2 مساوية تقريباً لقيمة k_{-1} (بالنسبة النيترة $k_2 \gg k_{-1}$) . وبناء على ذلك يستطيع الوسيط فى عملية السلفنة أن يتجه فى كلا الاتجاهين بنفس السهولة ، وتصبح السلفنة انعكاسية . وبالإضافة إلى ذلك ، بما أن معدل الخطوة (٢) يؤثر على المعدل الكلى ، فإن استبدال الهيدروجين بالديوتيريوم D يقلل من المعدل لأن $\Delta H^{\ddagger}$ لفقد D^+ من

$$\overset{+}{Ar}\binom{D}{SO_3^-}$$

يكون أعلى من $\Delta H^{\ddagger}$ لفقد H^+ من الوسيط الحامل للبروتون . ونتيجة لذلك يكون هناك تأثير متواضع للنظير الأولى .

٢٠ — ٤ مشتقات أحماض السلفونيك الأروماتية

تتفاعل كلوريدات السلفونيل (ص ٤٠٤ ، ٤٣٢ ، ٤٣٣) بطريقة مماثلة لكلوريدات الأسيل وإن كانت أقل منها نشاطاً . وتتكون الاسترات السلفونية $Ar\ SO_2OAr$ أو $Ar\ SO_2OR$ من الكحولات والفينولات فى حين تتفاعل النشادر والأمينات ١° ، ٢° لتعطى أميدات (تفاعل هنسبرج مسألة ١٨ — ٢٠) . وتستخدم القواعد أو الأمينات ٣° لمعادلة الحمض .

وعند اختزال كلوريدات السلفونيل بواسطة Zn وحمض ، تتكون أحماض السلفينيك فى أول الأمر ثم الثيوفينولات .

$$C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{Zn, HCl} C_6H_5SO_2H \xrightarrow{Zn, HCl} C_6H_5SH$$

حمض بنزين سلفينيك

وتشبه كل من RSO_2OR' ، $Ar\ SO_2OR'$ هاليدات الكيل RX فى أنها تتفاعل بصورة جيدة فى تفاعلات S_N2 ، S_N1

$$Nu^{:-} + R—O_3SAr \longrightarrow Nu{:}R + ArSO_3^{:-}$$ (قاعدة ضعيفة جداً ، ومجموعة تاركة جيدة)

ويمكن تحضير استرات السلفونات من الكحولات النشيطة ضوئياً دون حدوث انقلاب فى هيئة ذرة الكربون الكيرالية الكربينول . والسبب فى ذلك أن التفاعل يتضمن كسر رابطة O—H فى الكحول

$$ArSO_2—Cl + H—O—C(R) \longrightarrow ArSO_2—O—C(R) + HCl$$

٢٠ ــ ٥ مقارنة بين كيمياء حمض السلفونيك وحمض الكربوكسيليك

	السلفونيك	الكربوكسيليك
الأحماض	$ArSO_3H$	RCO_2H
١ ــ قوى الحمض	قوى	متوسط
٢ ــ تكوين المشتقات	غير مباشر ($Ar\ SO_2Cl$)	مباشر
الاسترات	$Ar\ SO_2OR$	$R'COOR$
١ ــ التحضير	من $Ar\ SO_2Cl$	من $R'COOH$ أو $R'COCl$
٢ ــ التحلل بواسطة $H_2{}^{18}O$	$R^{18}OH + Ar\ SO_3H$ كسر رابطة O— الكيل	$R'CO^{18}OH + ROH$ كسر رابطة O — أسيل .
٣ ــ التفاعل مع النيوكليوفيلات	عند كربون مجموعة الألكيل مع الانقلاب	عند كربون مجموعة الأسيل مع الاحتفاظ وأحياناً تتحول R إلى راسيم . الوسيط sp^3 وبه ثمانية
كلوريدات أسيل	$Ar\ SO_2Cl$	$RCOCl$
تكوين الأحماض والاسترات والأميدات	بطىء يحتاج إلى قاعدة	سريع مع الماء ($Ar\ COCl$ يحتاج إلى قاعدة) .
الأميدات	$Ar\ SO_2NH_2$	$RCONH_2$
١ ــ التحلل المائى	بالأحماض فقط ، بطىء	بالأحماض أو بالقاعدة ، سريع
٢ ــ التكون من هاليدات الأسيل	بطىء	سريع
٣ ــ حمضية H على النتروجين	تكون أملاح مع OH^-	لاتكون أملاحاً .

مسألة ٢٠ ــ ٦ اذكر الناتج الذى يتكون عند معاملة $Ph\ SO_2Cl$ بكل من (أ) فينول (ب) أنيلين ، (جـ) الماء ، (د) زيادة من Zn ، Cl .

●(أ) فنيل بنزين سلفونات $Ph\ SO_2OPh$ ، (ب) ن ـ فنيل بنزين سلفوناميد ، $Ph\ SO_2NHPh$

(جـ) حمض بنزين سلفونيك $PhSO_2OH$ ، (د) ثيوفينول C_6H_5SH .

مسألة ٢٠ – ٧ كيف تحضر (أ) توسيلاميد (توسيل = $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2\text{—} = Tosyl = Ts$) من الطولوين ، (ب) $PhCOOH$ من $PhSO_2Cl$ ، (جـ) أورثو – مثيل – ثيوفينول من الطولوين .

• (أ)
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \xrightarrow{PCl_5} p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{NH_3} p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NH_2$$
(or $ClSO_3H$ directly from $C_6H_5CH_3$ to $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$)

(ب)
$$PhSO_2Cl \xrightarrow{NaOH} PhSO_3Na \xrightarrow[\text{fuse}]{NaCN} PhCN \xrightarrow{H_3O^+} PhCOOH$$

(جـ)
$$PhCH_3 \xrightarrow[0\,^\circ C]{H_2S_2O_7} o\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \xrightarrow{PCl_5} o\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{Zn,\ HCl} o\text{-}CH_3C_6H_4SH$$
ناتج محكوم بالمعدل

مسألة ٢٠ – ٨ اكتب تركيب كل من المركبات من (A) إلى (C) في تحضير السكارين .

•
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(A)} o\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{NH_3} (B) \xrightarrow{(C)} \text{Saccharin}$$
(Saccharin: benzene ring fused with $-C(=O)-NH-SO_2-$)

Saccharin

(A) $ClSO_3H$ (B) $o\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NH_2$ (C) $KMnO_4$

مسألة ٢٠ – ٩ اكتب صيغاً تركيبية للمركبات العضوية من (I) إلى (XI) ثم وضح الكيمياء الفراغية لكل من (X) ، (XI) . (استخدم Ts بدلا من مجموعة التوسيل) .

(أ)
$$ArSO_2Cl + CH_3OH \longrightarrow (I) \xrightarrow{H_3{}^{18}O^+} (II) + (III)$$

(ب)
$$Cl\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2NH_2 + CH_3NH_2 \longrightarrow (IV) \xrightarrow{H_3O^+X^-} (V) + (VI)$$

(جـ)
$$C_6H_5\text{—}SO_2Cl + n\text{-}C_4H_9OH \longrightarrow (VII) \xrightarrow{PhCH_2MgBr} (VIII) + (IX)$$

(د)
$$TsCl + (S)\text{-}HO\text{—}\underset{CH_3}{\overset{C_6H_{13}}{C}}\text{—}H \longrightarrow (X) \xrightarrow{CH_3COO^-} (XI)$$

• (أ) (I) $ArSO_2OCH_3$ (II) $ArSO_3H$ (III) $CH_3{}^{18}OH$

(ب) (IV) $CH_3NH\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2NH_2$ (V) $CH_3\overset{+}{N}H_3X^-$ (VI) $HO\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2NH_2$

(جـ) (VII) $C_6H_5SO_2OC_4H_9\text{-}n$ (VIII) $PhCH_2\text{—}C_4H_9\text{-}n$ (IX) $C_6H_5SO_3^-(MgX)^+$

(د) (X) (S)-TsO—C(C_6H_{13})(CH_3)—H (XI) (R)-H—C(C_6H_{13})(CH_3)—OC(=O)CH_3

مسألة ٢٠ – ١٠ (أ) (S)—C_4H_9OH الثانوى له دوران ضوئى + ١٣,٨° ، تمت مفاعلته مع كلوريد التوسيل ثم عرض الناتج لعملية التصبن . (ب) عولجت كذلك عينة أخرى من هذا الكحول بكلوريد البنزيل ، ثم حلل الناتج مائياً بواسطة قاعدة . ماهو دوران الكحول C_4H_9OH الثانوى الناتج من كل من هذين التفاعلين ؟

(أ)* $TsCl + HO-C(CH_3)(H)-C_2H_5 \longrightarrow TsO-C(CH_3)(H)-C_2H_5 \xrightarrow[\text{inversion}]{OH^-} C_2H_5-C(CH_3)(H)-OH$

(S) (+13.8°) (S) (Tosyl ester) (R) (−13.8°)

(ب) + ١٣,٨° . التفاعل مع كلوريد البنزويل لايسبب أى تغير فى الهيئة الفراغية حول ذرة الكربون الكيرالية فى الكحول ويحدث التحلل المائى لمركب Ph COOR بهجوم عند مجموعة الكربونيل مع الاحتفاظ بهيئة الكحول .

مسألة ٢٠ – ١١ يعطى تفاعل (R) – توسيل استر لكحول الفا – فنيل أثيل ($C_6H_5CHMeOTs$) مع حمض الأسيتيك خليطاً من (S) – أسيتات والأسيتات الراسيمية . فسر ذلك .

• تبين نواتج الانقلاب والتحول الراسيمى أن التفاعل اتخذ مسار S_N1 . ويعتبر مسار S_N1 ممكناً لأن الكحول يعطى الأيون البنزيلى ٢° الثابت $C_6H_5\overset{+}{C}HCH_3$.

مسألة ٢٠ – ١٢ ماهى التفاعلات التى تثبت أن Ar SO_3H بها رابطة C—S بدلا من رابطة C—O ؟

• اختزال Ar SO_3H إلى الثيوفينولات (Ar SH) التى يمكن إعادة أكسدتها إلى Ar SO_3H مرة أخرى .

مسألة ٢٠ – ١٣ ماهو ناتج السلفنة الأحادية لكل من (أ) طولوين عند ١٠٠°م ، (ب) نتروبنزين (جـ) بارا – نتروفينول ، (د) ميتا – ثنائى مثيل بنزين (ميتا – زايلين) ؟

*(أ) حمض بارا – طولوين سلفونيك . (ب) حمض ميتا – نتروبنزين سلفونيك . (جـ) حمض ٢ – هيدروكسى – ٥ – نتروبنزين سلفونيك . (د) حمض ٢,٤ – ثنائى مثيل بنزين سلفونيك .

مسألة ٢٠ – ١٤ اذكر ناتج تفاعل $PhSO_3H$ مع كل من (أ) NaOH المائى ، (ب) الصهر مع NaOH ، (جـ) $SOCl_2$ (د) CH_3OH ، (هـ) $H_2SO_4+HNO_3$.

*(أ) $PhSO_3^-Na^+$ ، (ب) PhO^-Na^+ ، (جـ) $PhSO_2Cl$ ، (د) لايحدث تفاعل ، (هـ) حمض ميتا – نتروبنزين سلفونيك .

مسألة ٢٠ – ١٥ اذكر أسماء كل من (أ) $C_6H_5SO_2OCH_3$ ، (ب) $C_6H_5SO_2NH_2$ ، (جـ) p-$BrC_6H_4SO_2Cl$.

*(أ) مثيل بنزين سلفونات (بنزين سلفونات المثيل) . (ب) بنزين سلفوناميد . (جـ) بارا – برومو بنزين سلفونيل كلوريد (كلوريد بروسيل brosyl chloride) .

مسألة ٢٠ – ١٦ كيف تحضر أورثو – برومو طولوين من الطولوين دون استخدام البرومة المباشرة (التى تعطى كمية كبيرة من أيسومر البارا غير المرغوب فيه) .

• استخدم $—SO_3H$ لشغل موضع البارا ثم تخلص منها بعملية إزالة السلفنة .

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2S_2O_7} p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \xrightarrow{Br_2} 2\text{-}Br\text{-}4\text{-}(SO_3H)C_6H_3CH_3 \xrightarrow[heat]{H_3O^+} o\text{-}BrC_6H_4CH_3$$

طولوين حمض بارا – طولوين سلفونيك

مسألة ٢٠ – ١٧ تعرف على المركب $C_9H_{11}O_2SCl$ (A) وكذلك على مركبات (B) ، (C) ، (D) في التفاعل التالي :

$$AgCl(s) \xleftarrow[rapid]{AgNO_3} C_9H_{11}O_2SCl\,(A) \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} \text{water soluble (B)} \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+}$$

مشتق أحادى البرومو (D) واحد $\xleftarrow[Fe]{Br_2}$ C_9H_{12} (C)

$$\text{(D)} \longleftarrow \text{(C)} \longleftarrow \text{(B)} \longleftarrow \text{(A)}$$

(A) ٢،٤،٦ – ثلاثى مثيل بنزين سلفونيل كلوريد (SO_2Cl)

(B) حمض ٢،٤،٦ – ثلاثى مثيل بنزين سلفونيك (SO_3H)

(C) ميسيتيلين

(D) ١ – برومو ٢،٤،٦ – ثلاثى مثيل بنزين (Br)

يشير التفاعل السريع لمركب (A) مع $AgNO_3$ إلى وجود ذرة كلور نشيطة ، ويحتمل وجودها على هيئة مجموعة $—SO_2Cl$. ومن الممكن أن يكون المركب (B) الذى يذوب فى الماء ، حمض السلفونيك المقابل الذى يفقد مجموعة السلفونيك ليعطى (C) . والأيسومر الوحيد لمركب (C) الذى يعطى مشتقاً أحادى البروم هو الميسيتيلين (١،٣،٥ – ثلاثى مثيل بنزين) .

مسألة ٢٠ – ١٨ كيف تحضر (أ) بارا – أثيل ثيوفينول من البنزين ، (ب) أورثو مثيل – أنيسول من الطولوين .

(أ)*
$$PhH \xrightarrow[AlCl_3]{EtCl} PhEt \xrightarrow{ClSO_3H} p\text{-}EtC_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{Zn,\ HCl} p\text{-}EtC_6H_4SH$$

(ب)
$$PhMe \xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ H_2S_2O_7,\ 0\,^\circ C} o\text{-}MeC_6H_4SO_3^-Na^+ \xrightarrow[fuse]{NaOH} o\text{-}MeC_6H_4O^-Na^+ \xrightarrow{Me_2SO_4} o\text{-}CH_3C_6H_4OMe$$

٢٠ ـ ٦ موجز المركبات الكبريت الاليفاتية

بعض المتسلسلات المتقارنة لمركبات الكبريت العضوية مثل الثيوكحولات أو المركبتانات (RSH) والثيوايثرات (RSR) والثيوالدهيدات (RCHS) والثيوكيتونات (R_2CS) وأحماض الثيوكربوكسيليك (RCSOH ، RCSSH) وثنائى الكبريتيدات (RSSR) تعتبر أقراناً كبريتية لمركبات الأكسجين .

وبخلاف الأكسجين ، يوجد الكبريت فى حالات أكسدة موجبة . وبذلك نجد هناك متسلسلات متقارنة أخرى مثل السلفوكسيدات (R_2SO) ، والسلفونات (R_2SO_2) وأحماض السلفينيك (RSO_2H) ، والتى لاتوجد لها مشابهات أكسجينية .

التحضير		الخواص
١ – المركبتانات		١ – الهيدروجين الحمضى
(أ) هاليدات الكيل: $RX + KSH \longrightarrow RSH$	RSH	$+ OH^- \longrightarrow H_2O + RS^-$
(ب) الأوليفين: $R'CH{=}CH_2 + H_2S \longrightarrow RSH$		$+ Pb^{2+} \longrightarrow Pb(SR)_2$
(جـ) جرينيارد: $RMgX + S \longrightarrow RSMgX \xrightarrow{H_3O^+} RSH$		٢ – ذرة الكبريت كنيوكليوفيل
		$+ R'—COCl \longrightarrow R'—COSR$
		$+ R'—CH{=}O \longrightarrow R'—CH(SR)_2$ (ثيواسيتال)
		٣ – أكسدة ذرة الكبريت
		$+ KMnO_4 \longrightarrow R—SO_3H$

التحضير

٢ – ثنائي الكبريتيدات

(أ) المركبتانات

$RSH + H_2O_2 \longrightarrow RSSR$

(b) $2RX + S_2^{2-} \longrightarrow RSSR$

الخواص

١ – أكسدة ذرة الكبريت

$RSSR + X_2 \longrightarrow 2RSX$ (هاليد سيلفينيل)

٢ – اختزال ذرة الكبريت

$RSSR + Zn, H^+ \longrightarrow 2RSH$

٣ – الثيواثيرات

تفاعل وليامسون

$R{-}X + Na^+SR^- \longrightarrow RSR$

$RSR + HgX_2 \longrightarrow (R_2SHg)^{2+} + 2X^-$

$RSR + RX \longrightarrow (R_3S)^+ + X^-$ (ملح سلفونيوم)

$RSR \xrightarrow{H_2O_2} R\overset{O}{\overset{\|}{S}}R$

٤ – السلفوكسيدات

الأكسدة

$R_2S + H_2O_2\ (30\%) \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{S}}R$

$R\overset{O}{\overset{\|}{S}}R + 2HI \longrightarrow R{-}S{-}R + H_2O + I_2$

$R\overset{O}{\overset{\|}{S}}R \xrightarrow{HNO_3} R\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}R$

٥ – السلفونات

(أ) أكسدة الكبريتيد

$R{-}S{-}R + KMnO_4 \text{ or } H_2O_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}R$

(ب) أكسدة السلفوكسيد

$R{-}SO{-}R + KMnO_4 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}R$

$R\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}R + OH^- \longrightarrow {-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-} + RSO_2^- + H_2O$ (E2)

بها ذرات هيدروجين – ألفا حمضية

٦ – أحماض الثيوكربوكسيليك والثيواسترات

(أ) تفاعلات جرينيارد

$RMgX \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CS_2} R{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}{-}SH$ (مماثل للتفاعل مع CO_2)

$RMgX \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ COS} R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SH$

(ب) هاليد أسيل

$RCOX + KSH \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SH$

$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SH + HOH \longrightarrow RCOOH + H_2S$

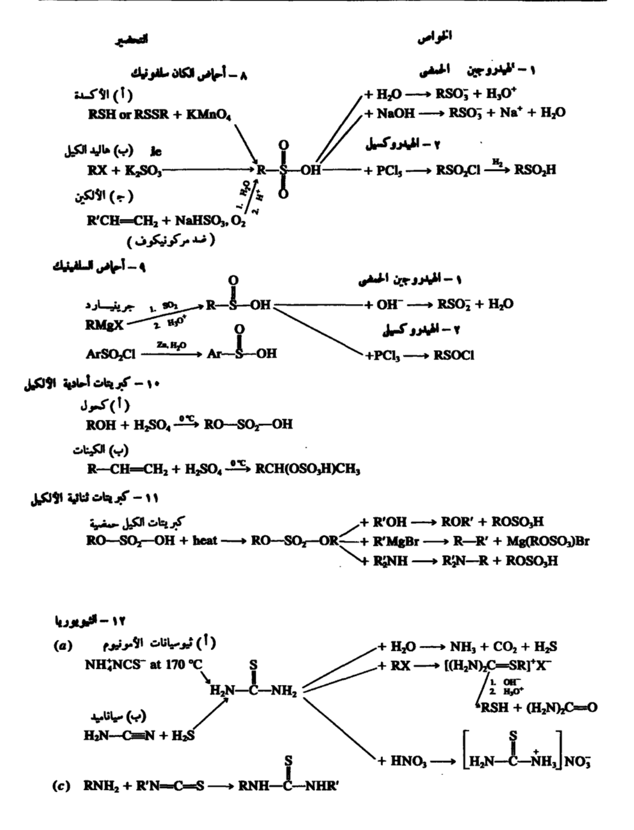
$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SH + R'NH_2 \longrightarrow RCO{-}NHR' + H_2S$

$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SH + R'OH \longrightarrow RCO{-}OR' + H_2S$

(c) $RCOX + R'SH \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SR'$

٧ – ثنائي ثيوكربونات (الزانثات)

$(RO)^-K^+ \xrightarrow{CS_2} RO{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}{-}S^-K^+ \xrightarrow{H_3O^+} ROH + CS_2 + H_2O + K^+$



التحضير
الخواص
٨ – أحماض ألكان سلفونيك
(أ) الأكسدة
RSH or RSSR + KMnO4
(ب) هاليد الكيل
RX + K2SO3
(جـ) الألكين
R'CH=CH2 + NaHSO3, O2
(ضد مركونيكوف)
1. H2O 2. H+
R—S(O)(O)—OH
١ – الهيدروجين الحمضي
+ H2O ⟶ RSO3− + H3O+
+ NaOH ⟶ RSO3− + Na+ + H2O
٢ – الهيدروكسيل
+ PCl5 ⟶ RSO2Cl ⟶ RSO2H
H2
٩ – أحماض السلفينيك
جرينيارد
RMgX
1. SO2 2. H3O+
R—S(O)—OH
ArSO2Cl
Zn, H2O
Ar—S(O)—OH
١ – الهيدروجين الحمضي
+ OH− ⟶ RSO2− + H2O
٢ – الهيدروكسيل
+PCl5 ⟶ RSOCl
١٠ – كبريتات أحادية الألكيل
(أ) كحول
ROH + H2SO4 ⟶ RO—SO2—OH
0 °C
(ب) الكينات
R—CH=CH2 + H2SO4 ⟶ RCH(OSO3H)CH3
١١ – كبريتات ثنائية الألكيل
كبريتات الكيل حمضية
RO—SO2—OH + heat ⟶ RO—SO2—OR
+ R'OH ⟶ ROR' + ROSO3H
+ R'MgBr ⟶ R—R' + Mg(ROSO3)Br
+ R'2NH ⟶ R'2N—R + ROSO3H
١٢ – الثيويوريا
(a) (أ) ثيوسيانات الأمونيوم
NH4+NCS− at 170 °C
H2N—C(S)—NH2
(ب) سياناميد
H2N—C≡N + H2S
+ H2O ⟶ NH3 + CO2 + H2S
+ RX ⟶ [(H2N)2C=SR]+X−
1. OH− 2. H3O+
RSH + (H2N)2C=O
+ HNO3 ⟶ [H2N—C(S)—NH3+] NO3−
(c) RNH2 + R'N=C=S ⟶ RNH—C(S)—NHR'

مسائل إضافية

مسألة ٢٠ — ١٩ اذكر صيغة تركيبية لكل من (أ) تترونال (٣,٣ — ثنائى (أثيل سلفونيل) بنتان)، (ب) مثيل ثنائى أثيل مركبتان، (جـ) مضاد الويزايت البريطانى British Anti – Lewisite (٣,٢ — ثنائى — مركبتو— ١ — بروبانول)، (د) أثيل ثيواسيتات (هـ) أثيل سلفونات البوتاسيوم.

*(أ) $(C_2H_5)_2C(SO_2C_2H_5)_2$، (ب) $CH_3CH(SC_2H_5)_2$، (جـ) $HOCH_2CHSHCH_2SH$، (د) $CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}SC_2H_5$، (هـ) $C_2H_5SO_3^-K^+$.

مسألة ٢٠ — ٢٠ وضح تركيب المركبات المشار إليها بعلامة (؟) فيما يلى:

(أ) (*a*) $CH_3—CHBr—C_2H_5 + (?) \longrightarrow CH_3—CH(SCH_3)C_2H_5 + NaBr$

(ب) (*b*) $(?) + C_2H_5X \longrightarrow [(CH_3)_2SC_2H_5]^+X^-$

(جـ) (*c*) $(?) + C_4H_9NH_2 \longrightarrow CH_3SO_2NHC_4H_9$

(د) (*d*) $Me_2S^+—O^- \xrightarrow{KMnO_4} (?)$

(أ) $NaSCH_3$ (ب) $(CH_3)_2S$ (جـ) CH_3SO_2Cl (د) Me_2SO_2

مسألة ٢٠ — ٢١ لماذا كانت: (أ) مركبات المركبتان أكثر حمضية ($K_a \approx$ ١٠^-١١^) من الكحولات ($K_a \approx$ ١٠^-١٧^)؟ (ب) مركبات المركبتان والثيواثيرات أكثر نيوكليوفيلية من الكحولات والأثيرات؟

*(أ) هناك روابط هيدروجينية أكثر وأقوى فى الكحولات، وهى تسبب ضعف الحمضية، كذلك تكون الشحنة فى القواعد القرينة RS^-، RO^- أكثر انتشاراً على ذرة الكبريت ذات الحجم الأكبر، مما يجعل RS^- القاعدة الأضعف، و RSH الحمض الأقوى (مسألة ٣ — ٢٩). (ب) ذرة الكبريت الأكبر حجماً، تصبح قطبية بسهولة أكثر من ذرة الأكسجين ذات الحجم الأصغر وتكون ذرة الكبريت بذلك أكثر نيوكليوفيلية، ومثال ذلك RSH، RSR يشترك كل منهما فى تفاعلات S_N2 بسهولة أكبر مما تفعل مركبات الأكسجين المقابلة لها. تذكر أن النيوكليوفيلية تزيد كذلك بين أنيونات الهاليدات كلما زاد الحجم كما يلى: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

مسألة ٢٠ — ٢٢ كل من السلفوكسيدات وأملاح السلفونيوم التى تختلف فيها مجموعات R، Ar، وكذلك استرات السلفينات sulfinate esters، تقبل الحل إلى أيسومرات ضوئية. اشرح ذلك.

* هذه الجزيئات كيرالية، وهى بخلاف الأمينات الكيرالية، ليس لاناتيومراتها القدرة على التحول السريع فيما بينها.

$$R—\overset{:O:}{\underset{*}{\overset{\|}{S}}}—R' \longleftrightarrow R—\overset{:\ddot{O}:^-}{\underset{*}{\overset{|}{S^+}}}—R' \qquad R'—\overset{R''}{\underset{*}{\overset{|}{S^+}}}—R''' \;:\ddot{X}:^-$$

سلفوكسيد ملح سلفونيوم

مسألة ٢٠ — ٢٣ يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء المركب RSH حزمة امتداد S—H ضعيفة عند حوالى ٢٦٠٠ سم^-١^، ولا تحدث لها إزاحة ملحوظة بزيادة التركيز، أو بتغيير طبيعة المذيب. اشرح الاختلاف فى السلوك بين كل من رابطتى S—H، O—H

* رابطة S—H أضعف من رابطة O—H، وهى بذلك تمتص عند تردد أقل. وقد يوجد هناك قليل من الروابط الهيدروجينية، أو قد لاتوجد على الإطلاق، فى S—H، وهى بخلاف رابطة O—H، لاتحدث لتردد امتصاصها إزاحة محسوسة بالتخفيف.

مسألة ٢٠ – ٢٤ كيف تحضر (أ) غاز الخردل 'mustard gas' $((ClCH_2CH_2)_2S)$ من الاثيلين ، (ب) ن – (١ – بروبيل) – ١ – بروبان سلفوناميد من n-PrBr (جـ) ثنائي – ع – أوكتيل سلفوسكسينات الصوديوم ،

$$n\text{-octyl—OOCCH}_2\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}\text{—COO—}n\text{-octyl}$$

(المنظف أيروسول) من انهيدريد ماليك وكحول ع – أوكتيل ، (د) $C_6H_5SOCH_3$ من البنزين C_6H_6 وهاليدات الكيل .

*(أ) $H_2C{=}CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow (ClCH_2CH_2)_2S + S$

(ب) $n\text{-PrBr} \xrightarrow{KSH} n\text{-PrSH} \xrightarrow{H_2O_2} n\text{-PrSO}_3H \xrightarrow{PCl_5} n\text{-PrSO}_2Cl \xrightarrow{n\text{-PrNH}_2} n\text{-Pr—SO}_2NH\text{—}n\text{-Pr}$ (NH$_3$)

(جـ) $\begin{matrix} HC\text{—}CO \\ \| \quad\; \backslash O \\ HC\text{—}CO \end{matrix} + 2\,n\text{-}C_8H_{17}OH \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} HC\text{—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \\ \| \\ HC\text{—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \end{matrix} \xrightarrow{H_2S}$

$$\begin{matrix} HS\text{—CH—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \\ | \\ CH_2\text{—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \end{matrix} \xrightarrow{KMnO_4} \begin{matrix} HO_3S\text{—CH—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \\ | \\ CH_2\text{—COO—}n\text{-}C_8H_{17} \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} \text{salt}$$

(د) $C_6H_6 \xrightarrow[2.\ Mg]{1.\ Br_2/Fe} C_6H_5MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ S} C_6H_5SH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5S^-Na^+ \xrightarrow{CH_3I} C_6H_5SCH_3 \xrightarrow{H_2O_2} C_6H_5SOCH_3$

مسألة ٢٠ – ٢٥ اقترح ميكانيكية لما يلي :

(أ)
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2S,\,H^+} CH_3CH(SH)CH_3$$
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[h\nu]{H_2S} CH_3CH_2CH_2SH$$

(ب) $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3SO_2Ph \xrightarrow{NaOEt} C_6H_5COCH_2SO_2Ph + C_2H_5OH$

*(أ) الإضافة المعجلة بالحمض لها ميكانيكية أيونية (مركونيكوف)

$$CH_3CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow[-H^+]{H_2S} CH_3\overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}H}CH_3$$

أما التفاعل المعجل بفوق الأكسيد أو بالضوء ، فله ميكانيكية الشق الحر (مضادة لمركونيكوف) .

$$H\text{—}S\text{—}H \xrightarrow{h\nu} HS\cdot + \cdot H$$
$$CH_3CH{=}CH_2 + \cdot SH \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_2SH$$
$$CH_3\dot{C}HCH_2SH \xrightarrow{H_2S} CH_3CH_2CH_2SH + \cdot SH$$

(ب) هذا التفاعل مشابه لتفاعل كليزن وتشبه المجموعة

$$\text{—}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{S}}}}\text{—}$$

مجموعة الكربونيل في أنها تزيد من حمضية هيدروجين – الفا .

(١) $CH_3SO_2Ph \xrightarrow{OEt^-} \bar{C}H_2\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}Ph \text{ or } \left[H_2C{=}\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}Ph\right]^-$

(٢) $PhSO_2\bar{C}H_2 + C_6H_5\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}\text{—}OC_2H_5 \longrightarrow PhSO_2CH_2COC_6H_5 + \bar{O}C_2H_5$

مسألة ٢٠ – ٢٦ تتحلل الكحولات مثل Ph_2CHCH_2OH عند معاملتها بالحمض ويمكن نزع الماء منها بتسخين المثيل زانثاتالمحضرة منها (تفاعل تشو جاييف)'Tschugaev reaction') ، ويسرى تفاعل التسخين الحرارى خلال حالة انتقالية حلقية . وضح الخطوات الأساسية مستخدماً Ph_2CHCH_2OH .

$$Ph_2CHCH_2OH \xrightarrow{Na} Ph_2CHCH_2O^-Na^+ \xrightarrow{S=C=S} Ph_2CHCH_2-O-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S^-Na^+ \xrightarrow{CH_3I}$$

مثيل زانثات .

$$Ph_2C(H)-CH_2-O-\overset{}{C}(=S)-SCH_3 \longrightarrow Ph_2C=CH_2 + S=C=O + HSCH_3$$

تفاعل الإزالة هنا سن

مسألة ٢٠ – ٢٧ بما أن المركب $(CH_3)_2S=O$ نيوكليوفيل ثنائى التعامل (مسألة ٧ – ٢٦) فان التفاعل مع CH_3I يمكن أن يعطى $[(CH_3)_3S^+=O]I^-$ أو $[(CH_3)_2S=O^+CH_3]I^-$. (أ) ما هو نوع الطيف الممكن استخدامه للتمييز بين هذين الناتجين ؟ (ب) استخدم الإجابة فى مسألة ٢٠ – ٢١ (ب) لاختيار الناتج الوحيد تقريباً .

*(أ) استخدم طيف الرنين النووى المغنطيسى . جميع ذرات الهيدروجين فى المركب $[(CH_3)_3S^+=O]I^-$ متكافئة وتشاهد قمة واحدة . لاحظ أن $^{32}_{16}S$ بها عدد زوجى من البروتونات والنيوترونات ولهذا لا يكون لها امتصاص ناشىء عن الحركة المغزلية النووية . أما المركب $[(CH_3^a)_2S=O^+CH_3^b]I^-$ فيحتوى على نوعين مختلفين من ذرات الهيدروجين ولهذا ستشاهد له قمتين .
(ب) بما أن ذرة الكبريت عبارة عن نيوكليوفيل أفضل من الأكسجين فإن المركب الرئيسى هو $[(CH_3)_3S^+=O]I^-$

مسألة ٢٠ – ٢٨ تتحول الكحولات فى الخلايا الحية إلى استر الاسيتات (تتم أستلتها) بواسطة استر الثيول $CH_3COS-(CoA)$ ، مساعد الأنزيم A ، 'CoenzymeA' . وترمز 'CoA' إلى تركيب شديد التعقيد . وضح هذا التفاعل مستخدما جليسرول – ١ – فوسفات .

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OPO_3H_2 \end{array} + 2CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-(CoA) \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CH_2OPO_3H_2 \end{array} + 2(CoA)-SH$$

جليسرول – ١ – فوسفات   حمض فوسفاتد يك

مسألة ٢٠ – ٢٩ يتضمن التخليق الحيوى biosynthesis للأحماض الدهنية استخدام مساعد الأنزيم A . والخطوات المقترحة هى (١) إدخال مجموعة الكربوكسيل بواسطة CO_2 فى أسيتيل مساعد الأنزيم A ، $CH_3COS-(CoA)$ (٢)تكثيف ثيومالونيل (CoA) الناتجة مع أسيتيل مساعد الأنزيم A ؛ (٣) إزالة مجموعة الكربوكسيل من أسيتيل ثيومالونيل (CoA) الناتج ؛

(٤) اختزال مجموعة الكربونيل C=O إلى CH_2 . ويقدم هذا التتابع وحده من ذرتين من الكربون ، وينتهى هذا التتابع بالتحليل المائى لمركب أسيل —S—(CoA) إلى الحمض الكربوكسيل بعد العدد اللازم من مرات التكرار . عبر بالمعادلات عن تخليق حمض هكسانويك .

$$CH_3COS\text{—}(CoA) \xrightarrow{CO_2} \underset{\text{Thiomalonyl (CoA)}}{HO_2CCH_2COS\text{—}(CoA)} \xrightarrow[\substack{-HS\text{—}(CoA) \\ \textit{a Claisen-type} \\ \textit{condensation}}]{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}S\text{—}(CoA)}$$

$$HO_2C\underset{\underset{COCH_3}{|}}{C}HCOS\text{—}(CoA) \xrightarrow{-CO_2} CH_3\boxed{CO}CH_2COS\text{—}(CoA) \xrightarrow{red.} CH_3\boxed{CH_2}CH_2COS\text{—}(CoA) \xrightarrow[-HS\text{—}(CoA)]{HO_2CCH_2COS\text{—}(CoA)}$$

$$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}HCOS\text{—}(CoA) \xrightarrow[2.\ red.]{1.\ -CO_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COS\text{—}(CoA) \longrightarrow CH_3(CH_2)_4COOH$$

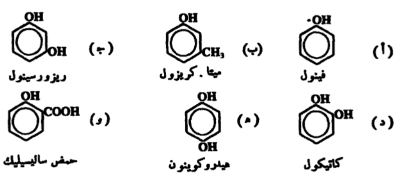
الفصل الحادى والعشرون

الفينولات

٢١ ــ ١ مقدمــــة

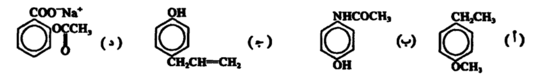
تتشابه الفينولات (Ar OH) والكحولات (ROH) فى خواصها ، ولكنها تختلف بدرجة كافية حتى أنه يمكن اعتبار الفينولات متسلسلة متقارنة منفصلة .

مسألة ٢١ ــ ١ أذكر أسماء الفينولات التالية بنظام UPAC :



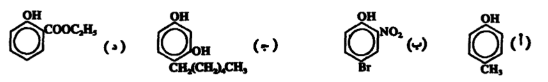
*(أ) هيدروكسى بنزين . (ب) ميتا ــ هيدروكسى طولوين . (جـ) ١,٣ ــ ثنائى هيدروكسى بنزين . (د) ١,٢ ــ ثنائى هيدروكسى بنزين . (هـ) ١,٤ ــ ثنائى هيدروكسى بنزين (و) حمض أورثو ــ هيدروكسى بنزويك .

مسألة ٢١ ــ ٢ أذكر أسماء المركبات التالية :



*(أ) بارا ــ ميثوكسى إثيل بنزين . (ب) بارا ــ هيدروكسى أسيتانيليد . (جـ) بارا ــ أليل فينول . (د) أسيتيل ساليسيلات الصوديوم (ملح الصوديوم للأسبرين) .

مسألة ٢١ ــ ٣ أكتب صيغاً تركيبية لكل من (أ) بارا ــ كريزول ، (ب) ٢ ــ نترو ــ ٤ ــ برومو فينول (جـ) ٤ ــ ٥ ــ هكسيل ريزورسينول ، (د) أثيل ساليسيلات .



مسألة ٢١ — ٤ بالمقارنة بالطولوين ، فإن الفينول (أ) له نقطة غليان أعلى (ب) أكثر ذوبانا فى الماء . علل ذلك .

(أ) رابطة هيدروجينية بين — جزيئية (ب) رابطة هيدروجينية مع الماء .

مسألة ٢١ — ٥ علل السبب فى انخفاض درجة الغليان وقلة الذوبان فى الماء لأورثو — نترو فينول وأورثو — نتروبنزالدهيد بالمقارنة بأيسومرات الميتا والبارا لكل منهما .

*تؤدى الرابطة الهيدروجينية الداخل — جزيئية إلى تكوين حلقة سداسية فى بعض الفينولات المستبدلة فى موضع الأورثو ، ويؤدى ذلك إلى منع تكوين رابطة هيدروجينية مع الماء وإلى التقليل من قدرتها على الذوبان . ونظراً لأن خاصية « الخلبية » تقلل من التجاذب الناتج عن الرابطة الهيدروجينية بين — الجزيئية ، فإن درجة الغليان تصبح أقل .

أورثو — نتروبنزالدهيد أورثو — نتروفينول

الخلبية

وتعزى درجات الغليان المرتفعة لكل من أيسومرات الميتا والبارا إلى وجود رابطة هيدروجينية بين — جزيئية كما أن قابليتها للذوبان أكثر فى الماء تنشأ عن التجمع المشترك بين جزيئاتها وجزيئات الماء من خلال تكوين رابطة هيدروجينية .

٢١ — ٢ التحضير

الطرق الصناعية :

١ — طريقة داو (ميكانيكية البنزاين) Dow Process

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \xrightarrow[320\ atm]{360\ ^\circ C} H_2O + NaCl + C_6H_5O^-Na^+ \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH$$

كلورو بنزين — فينوكسيد صوديوم — فينول

٢ — من هيدرو بيروكسيد الكيومين :

$$C_6H_6 + C_3H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-H \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5OH + (CH_3)_2C{=}O$$

بروبين — كيومين — هيدرو بيروكسيد الكيومين — فينول — أسيتون

مسألة ٢١ – ٦ أذكر ميكانيكية لتحلل هيدروبيروكسيد الكيومين المحفز بالحمض ، تتضمن تكون وسيط يحتوى على ذرة أكسجين بها نقص فى الألكترونات (مثل R^+) .

$$(CH_3)_2C(Ph)-\ddot{O}-\ddot{O}-H \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C(Ph)-O-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} \left[(CH_3)_2C(Ph)-\overset{+}{\ddot{O}}:\right] \xrightarrow{\sim Ph}$$

أيون أوكزونيوم — وسيط به نقص فى الألكترونات

$$\left[(CH_3)_2C=\overset{+}{O}-Ph \longleftrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}-O-Ph\right] \xrightarrow{H_2O}$$

كربوكاتيون

$$\left[(CH_3)_2C(\overset{+}{O}H_2)-O-Ph\right] \xrightarrow{-H^+} \left[(CH_3)_2C(OH)(OPh)\right] \longrightarrow (CH_3)_2C=O + PhOH$$

هيمى أسيتال — أسيتون — فينول

قد يكون تحول مجموعة الفنيل Ph متزامنا مع فقد الماء .

٣ – صهر أملاح أريل سلفونات مع القلويات (ص ٤٣٣)

الطرق المعملية :

١ – تحلل أملاح الديازونيوم (قسم ١٨ – ٥)

٢ – عن طريق الثلية :

$$ArH + Tl(OOCCF_3)_3 \longrightarrow ArTl(OOCCF_3)_2 \xrightarrow[2.\ Ph_3P]{1.\ Pb(OAc)_4} ArOOCCF_3 \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ H_2O,\ OH^-} ArOH$$

٣ – الاستبدال النيوكليوفيلي الأروماتي لهاليدات النترو أريل (مسألة ١٩ – ٧) .

٤ – أكسدة الحلقة :

$$\text{1,3,5-}(CH_3)_3C_6H_3 \xrightarrow[BF_3]{F_3CCOOOH} \text{2,4,6-}(CH_3)_3C_6H_2OH$$

(electrophilic substitution by OH^+)

ميسيتيلين (حلقة منشطة) — ميسيتول

مسألة ٢١ – ٧ اذكر التفاعلات والكواشف اللازمة لتحضير الصناعى للمركبات التالية من البنزين والكواشف غير العضوية : (أ) كاتيكول ، (ب) ريزورسينول ، (جـ) حمض بكريك (٢,٤,٦ – ثلاثى نتروفينول) .

•(أ) بنزين $\xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ H_2S_2O_7}$ $C_6H_5SO_3^-Na^+$ $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH\ fusion}$ C_6H_5OH $\xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ H_2SO_4,\ 20\ °C}$

(O^-Na^+ ، $SO_3^-Na^+$ في الموضع أورثو) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH\ fusion}$ (OH ، OH في الموضع أورثو)

(ب) بنزين $\xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ H_2S_2O_7}$ (ثنائى $SO_3^-Na^+$ ميتا) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH\ fusion}$ (OH ، OH ميتا)

(جـ) بنزين $\xrightarrow[Fe]{Cl_2}$ (Cl) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (Cl ، NO_2 ، NO_2) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH}$ (OH ، NO_2 ، NO_2) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (OH ، O_2N ، NO_2 ، NO_2)

٢,٤ – ثنائى نترو – كلورو بنزين ٢,٤ – ثنائى نتروفينول حمض بكريك

وتؤدى النيترة المباشرة للفينول إلى الأكسدة الزائدة وإلى إتلاف المادة ، لأن حمض النتريك عامل مؤكسد قوى ، كما أن مجموعة OH تعمل على تنشيط الحلقة .

مسألة ٢١ – ٨ ابتكر طرق معملية عملية لتخليق الفينولات التالية من البنزين أو الطولوين وأى مركبات غير عضوية أو اليفاتية : (أ) ميتا – يودو فينول ، (ب) ٣ – كلورو – ٤ – مثيل فينول (جـ) ٢ – برومو – ٤ – مثيل فينول ، (د) بارا – كلورو فينول .

•(أ) بنزين $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NO_2) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NO_2 ، NO_2 ميتا) $\xrightarrow{(NH_4)_2S}$ (NO_2 ، NH_2) $\xrightarrow[2.\ KI]{1.\ HNO_2}$

(NO_2 ، I) $\xrightarrow[2.\ HNO_2,\ 5\ °C]{1.\ Sn,\ HX}$ ($N_2^+X^-$ ، I) $\xrightarrow[heat]{H_2O}$ (OH ، I)

ميتا – يودو فينول

(ب) (CH_3) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (CH_3 ، NO_2) $\xrightarrow[Fe]{Cl_2}$ (CH_3 ، Cl ، NO_2) $\xrightarrow[2.\ HNO_2,\ 5\ °C]{1.\ Sn,\ HX}$ (CH_3 ، Cl ، $N_2^+X^-$) $\xrightarrow{H_2O}$ (CH_3 ، Cl ، OH)

٣ – كلورو – ٤ – مثيل فينول

(جـ) (CH_3) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NO_2 ، CH_3) $\xrightarrow[2.\ Ac_2O]{1.\ Sn,\ HCl}$ (NHAc ، CH_3) $\xrightarrow{Br_2}$ (NHAc ، Br ، CH_3) $\xrightarrow[2.\ HNO_2\ \ 3.\ H_2O]{1.\ H_3O^+}$ (OH ، Br ، CH_3)

٢ – برومو – ٤ – مثيل فينول



٢١ — ٣ الخواص الكيميائية

تفاعلات هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل

١ — الحمضية :

الفينولات أحماض ضعيفة (pK_a = ١٠) وهى تكون أملاحاً مع NaOH ولكنها لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم المائية .

مسألة ٢١ — ٩ لماذا يذيب محلول $NaHCO_3$ المائى الأحماض RCOOH ، ولا يذيب الفينولات PhOH ؟

* الناتج فى الحالتين عبارة عن حمض الكربونيك (pK_a = ٦) وهو حمض أقوى من الفينولات (pK_a = ١٠) ، ولكنه أضعف من الأحماض الكربوكسيلية (pK_a = ٤,٥) . ويقع اتزان حمض — قاعدة ، نحو الحمض الأضعف والقاعدة الأضعف .

$$RCOOH + HCO_3^- \rightleftharpoons RCOO^- + H_2CO_3$$

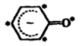
حمض أقوى١ — قاعدة أقوى٢ — قاعدة أضعف١ — حمض أضعف٢

$$ArOH + HCO_3^- \leftrightharpoons ArO^- + H_2CO_3$$

حمض أضعف١ — قاعدة أضعف٢ — قاعدة أقوى١ — حمض أقوى٢

مسألة ٢١ — ١٠ فسر الزيادة الكبيرة فى قوة الحمض بالنسبة للفينولات PhOH (pK_a = ١٠) عن مثيلتها فى الكحولات ROH (pK_a = ١٨) .

* لا تنتشر الشحنة السالبة على أنيون RO^- ، ولكن الشحنة السالبة فى أنيون PhO^- تصبح لا مركزية وتنتشر على مواضع الأورثو والبارا فى الحلقة كما هو مبين بالمواقع المرقة (بنجمة) فى هجين الرنين



وبذلك يصبح PhO^- قاعدة أضعف من RO^- ، والفينول PhOH حمضاً أقوى .

مسألة ١٢ — ١١ ما هو تأثير (أ) المستبدلات الجاذبة للألكترونات ، (ب) المستبدلات الطاردة للألكترونات على القوة الحمضية للفينولات ؟

* (أ) تؤدى المستبدلات الجاذبة للألكترونات إلى انتشار الشحنة السالبة ، وهى بذلك تزيد من ثبات ArO^- وتؤدى إلى زيادة حمضية ArOH . (ب) تؤدى المستبدلات الطاردة للألكترونات إلى تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين ، وبذلك تقلل من ثبات ArO^- وتقلل من حمضية ArOH.

مجموعات طاردة للألكترونات
($-CH_3, -C_2H_5, -OR, -NR_2$)

مجموعات جاذبة للألكترونات
($-NO_2, -CN, -CHO, -COOH, -NR_3^+, -X$)

(فينول مع R) + B: ⟶ B:H⁺ + (أيون الفينوكسيد مع R)

أقل حمضية — الشحنة مركزة، أيون قليل الثبات

(فينول مع A) + :B ⟶ B:H⁺ + (أيون الفينوكسيد مع A)

أكثر حمضية — الشحنة منتشرة، أيون ثابت

مسألة ٢١ — ١٢ على ضوء كل من الرنين والتأثير الإزاحى ، فسر الحمضية النسبية لما يلى :

(أ) $p\text{-}O_2NC_6H_4OH > m\text{-}O_2NC_6H_4OH > C_6H_5OH$

(ب) $m\text{-}ClC_6H_4OH > p\text{-}ClC_6H_4OH > C_6H_5OH$

* (أ) مجموعة النترو NO_2 — مجموعة جاذبة للألكترونات ، وهى تعمل على تقوية الأحماض ويتفوق أثرها الرنينى الذى يحدث عند مواضع الأورثو والبارا فقط على تأثيرها الإزاحى الذى يحدث كذلك عن موضع الميتا . والمستبدلات الأخرى المشابهة لهذا النوع هى

$>C{=}O \quad -CN \quad -COOR \quad -SO_2R$

(ب) ذرة الكلور جاذبة للألكترونات بالتأثير الإزاحى . ويقل هذا التأثير مع زيادة المسافة بين كل من Cl ، OH . ويعتبر موضع ميتا أكثر قرباً من موضع بارا ، ولذلك تعمل ذرة الكلور التى فى موضع ميتا على تقوية الحمض أكثر من ذرة الكلور التى فى موضع بارا . والمستبدلات الأخرى من هذا النوع هى F ، Br ، I ، $\overset{+}{N}R_3$.

مسألة ٢١ — ١٣ اعط أعداداً من ١ للأقل إلى ٤ للأعلى لبيان القوى الحمضية النسبية فى المجموعات التالية ، (أ) فينول ، ميتا — كلورو فينول ، ميتا — نترو فينول ، ميتا — كريزول . (ب) فينول ، حمض بنزويك ، باوا — نترو فينول ، حمض كربونيك . (جـ) فينول ، بارا — كلورو فينول ، بارا — نترو فينول ، بارا — كريزول . (د) فينول ، أورثو نترو فينول ، ميتا — نترو فينول ، بارا — نترو فينول . (هـ) فينول ، بارا — كلورو فينول ، ٢،٤،٦ — ثلاثى كلورو فينول ، ٢،٤ — ثنائى كلورو فينول . (و) فينول ، كحول البنزيل ، حمض بنزين سلفونيك ، حمض بنزويك .

* (أ) ٢ ، ٣ ، ٤ ، ١ لأن المجموعة

$-\overset{+}{N}(=O)O^-$

بها شحنة موجبة على النتروجين ولها أثر إزاحى جاذب للألكترونات أقوى من Cl.

(ب) ١ ، ٤ ، ٢ ، ٣

(جـ) ٢ ، ٣ ، ٤ ، ١ . ويزيد أثر الرنين لمجموعة بارا — NO_2 على الأثر الإزاحى لمجموعة بارا — Cl . ومجموعة بارا — CH_3 طاردة للألكترونات .

(د) ١ ، ٣ ، ٢ ، ٤ . الرابطة الهيدروجينية الداخل — جزيئية تجعل أيسومر الأورثو أضعف من أيسومر البارا .

(هـ) ١ ، ٢ ، ٤ ، ٣ . زيادة عدد المجموعات الجاذبة للألكترونات يزيد من الحمضية .

(و) ٢ ، ١ ، ٤ ، ٣ .

٢ — تكوين الأثيرات :

(أ) تخليق وليامسون

$$ArOH \xrightarrow{OH^-} ArO^- \begin{cases} \xrightarrow{R'X} Ar{-}O{-}R' + X^- \\ \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} Ar{-}O{-}CH_3 + CH_3OSO_3^- \end{cases}$$

(ب) الاستبدال النيوكليوفيلى الأروماتى

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + Na^+OC_2H_5^- \longrightarrow C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)_2 + Cl^-$$

٢,٤ — ثنائى نترو فنيتول

(٢,٤ — ثنائى نترو فنيل إثيل أثير)

٣ — تكوين الاسترات

لا تتكون استرات الفنيل (RCOOAr) مباشرة من الحمض RCOOH ، وبدلا من ذلك تتفاعل كلوريدات الأحماض أو انهيدريداتها مع الفينولات فى وجود قاعدة قوية .

$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

أسيتات فنيل

$$C_6H_5COCl + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + Na^+Cl^- + H_2O$$

بنزوات فنيل

وتقوم القاعدة OH^- بتحويل ArOH إلى أيون ArO^- الأكثر نيوكليوفيلية كما أنها تقوم بمعادلة الأحماض المتكونة .

مسألة ٢١ — ١٤ تدخل أسيتات الفنيل فى تعدل فريز 'Fries rearrangement' فى وجود كلوريد الألومنيوم لتعطى أورثو وبارا — هيدروكسى أسيتوفينون . ويتم فصل أيسومر الأورثو من الخليط باستغلال قابليته للتطاير مع بخار الماء .

$$C_6H_5{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3(CS_2)} o\text{-}HOC_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + p\text{-}HOC_6H_4{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3$$

أورثو — هيدروكسى أسيتو فينون   بارا — هيدروكسى أسيتوفينون

(أ) اشرح السبب فى تطاير أيسومر الأورثو مع البخار وليس أيسومر البارا . (ب) لماذا يتكون أيسومر البارا عند درجات الحرارة المنخفضة بنسبة أكبر بينما يسود أيسومر الأورثو فى درجات الحرارة العالية ؟ (جـ) استخدم هذا التفاعل فى تخليق المطهر ٤ — ٥ـ هكسيل ريزور سينول ، مستخدما الريزور سينول وأى مركبات اليفاتية أو كواشف غير عضوية لازمة .

* (أ) الضغط البخارى لأيسومر الأورثو أعلى نسبياً بسبب الخلبية $C{=}O...H{-}O$ (انظر مسألة ٢١ ـ ٥) ، وفى حالة أيسومر البارا توجد روابط هيدروجينية بين ـ جزيئية مع الماء .

(ب) أيسومر البارا (الناتج المحكوم بالمعدل) هو الناتج الوحيد عند ٢٥° م لأن قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ الخاصة به منخفضة ، كما أنه يتكون بسرعة أكبر ، ويعتبر تكوينه انعكاسياً وذلك بخلاف أيسومر الأورثو الذى يتم تثبيته بالخلبية . وبالرغم من أن قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ لأيسومر الأورثو (الناتج المحكوم بالاتزان) تكون عالية نسبياً ، إلا أنه يكون الناتج الرئيسى عند ١٦٥° م لأنه الأكثر ثباتاً .

(جـ) وجود مجموعتى OH منشطتين فى مواضع الميتا تقوى كل منهما الأخرى فى الاستبدال الإلكتروفيلى وتسمح بحدوث تفاعلات فريدل ـ كرافتس مباشرة بين الريزورسينول وبين $RCOOH$ ، $ZnCl_2$.

$$\text{ريزورسينول (1,3-}C_6H_4(OH)_2) \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3(CH_2)_4COOH} \text{2,4-}(HO)_2C_6H_3C(=O)(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)} \text{2,4-}(HO)_2C_6H_3(CH_2)_5CH_3$$

ريزورسينول

مسألة ٢١ ـ ١٥ تعطى ألكلة PhO^- بهاليد ألكيل نشيط مثل $CH_2{=}CHCH_2Cl$ بعضاً من أورثو ـ أليل فينول بالإضافة إلى فنيل أليل أثير . علل ذلك .

* يعتبر PhO^- أيونا مزدوج التعامل حيث توجد الشحنة السالبة على كل من ذرة الأكسجين وذرة كربون موضع الأورثو فى الحلقة . ويعطى الهجوم بواسطة الأكسجين مركب الأثير . فى حين يعطى الهجوم بواسطة الكربانيون (فى موضع الأورثو) مركب أورثو ـ أليل فينول .

استبدال مجموعة الهيدروكسيل OH:

تشبه الفينولات هاليدات الأريل فى أن المجموعة الوظيفية تقاوم الاستبدال . وبخلاف الكحولات ، لا تتفاعل الفينولات مع HX ، $SOCl_2$ أو هاليدات الفوسفور . وتختزل الفينولات إلى هيدروكربونات ، ولكن هذا التفاعل يستخدم فقط لإثبات التركيب وليس التخليق .

$$ArOH + Zn \xrightarrow{\Delta} ArH + ZnO \qquad \text{(حصيلة ضعيفة)}$$

تفاعلات حلقة البنزين :

١ ـ الهدرجة :

$$C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 175\ ^\circ C,\ 15\ atm} C_6H_{11}OH$$

سيكلو هكسانول

٢ – الأكسدة إلى الكوينونات :

$\xrightarrow[\text{or } CrO_3]{O_2}$

فينـول كوينون

٣ – الاستبدال الألكتروفيل :

تعتبر مجموعة OH — وبنسبة أكبر أنيون O^-— (فينوكسيد) ، منشطات قوية وموجهات أورثو وبارا .

فينـول كاتيونات أوكزونيوم أنيون فينوكسيد كيتونات غير مشبعة معتدلة الثبات

وتلزم ظروف خاصة معتدلة لإجراء الاستبدال الأحادى الألكتروفيل فى الفينولات وذلك لأن نشاطها الزائد يساعد على تعدد الاستبدال والأكسدة .

(أ) الهلجنة

$\xrightarrow{Br_2, H_2O}$

(تسرى عن طريق ArO^- ؛ لا يتكون أحادى برومو الفينول)

وتجرى البرومة الأحادية فى المذيبات غير القطبية مثل CS_2 لتقليل من الكتروفيلية البروم وخفض تأين الفينول .

$+ Br_2 \xrightarrow[0\,^\circ C]{CS_2}$ ... $+ HBr$

أورثو – برومو فينول بارا – برومو فينول (رئيسى)

(ب) إدخال مجموعة النتروزو

$\xrightarrow[7.5\,^\circ C]{HONO}$ tautomerize

بارا – نتروز فينول أحادى أوكزيم الكوينون

(ج) النيترة . أنظر مسألة ٢١ – ١٦ .

مسألة ٢١ – ١٦ عند النيترة المباشرة الفينول PhOH ، يتم الحصول على حصيلة منخفضة من بارا – نتروفينول ، وذلك بسبب تأكسد الحلقة ، اقترح طريقة تخليقية أفضل .

•

$$C_6H_5OH \xrightarrow{HNO_2} p\text{-}NO\text{-}C_6H_4OH \xrightarrow{dil.\ HNO_3} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4OH \xleftarrow{OH^-} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4Cl$$

(د) السلفنة

$$C_6H_5OH\ (Phenol) \xrightarrow[15-20\ °C]{H_2SO_4} o\text{-}HOC_6H_4SO_3H$$

$$C_6H_5OH\ (Phenol) \xrightarrow[100\ °C]{H_2SO_4} p\text{-}HOC_6H_4SO_3H$$

$$o\text{-}HOC_6H_4SO_3H \xrightarrow[100\ °C]{H_2SO_4} p\text{-}HOC_6H_4SO_3H$$

حمض أورثو فينول سلفونيك (محكوم بالمعدل)

حمض بارا – فينول سلفونيك (محكوم بالاتزان)

(هـ) ازدواج أملاح الديازونيوم لتكوين أزوفينولات (قسم ١٨ – ٥) .

(و) الزئبقة . كاتيون أسيتات الزئبقيك ، $HgOAc^+$ ، الكتروفيل ضعيف يحدث استبدالا فى مواضع الأورثو والبارا فى الفينولات . ويستخدم هذا التفاعل لإدخال اليود فى الحلقة .

$$C_6H_5OH \xrightarrow[C_2H_5OH]{Hg(OAc)_2} o\text{- and } p\text{-}C_6H_4(OH)(HgOAc) \xrightarrow{NaCl}$$

$$o\text{- and } p\text{-}C_6H_4(OH)(HgCl) \xrightarrow{KI} o\text{- and } p\text{-}C_6H_4(OH)(I)$$

(ز) ألكلة الحلقة

$$C_6H_5OH + \begin{cases} CH_3CH{=}CH_2 \\ (CH_3)_2CHOH \end{cases} \xrightarrow[or\ HF]{H_2SO_4} o\text{- and } p\text{-}C_6H_4(OH)(CH(CH_3)_2) + H_2O$$

يعطى RX ، $AlCl_3$ حصيلة ضعيفة لأن $AlCl_3$ يكون مركباً تناسقياً مع ذرة الأكسجين .

(ح) أسيلة الحلقة . أفضل طريقة لتحضير الكيتونات الفينولية هى تعدل فريز (مسألة ٢١ – ١٤) .

(ط) تخليق كولب 'Kolbe' للأحماض الفينولية الهيدروكسيلية

$$C_6H_5O^-Na^+ + O{=}C{=}O \xrightarrow[6\ atm]{125\ °C} o\text{-}C_6H_4(OH)(COONa) \xrightarrow{H_3O^+} o\text{-}C_6H_4(OH)(COOH)$$

ساليسيلات الصوديوم — حمض ساليسيليك

(ك) تخليق رايمر – تيمان للألدهيدات الفينولية .

$$C_6H_5OH + HCCl_3 + OH^- \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CHO$$

مسألة ٢١ – ١٧ اقترح ميكانيكية مقبولة لكل من (أ) تفاعل كولب ، (ب) تفاعل رايمر – تيمان .

* (أ) يضيف كربانيون الفينوكسيد عند ذرة الكربون الألكتروفيلية فى ثانى أكسيد الكربون CO_2

ويدخل الداين الكيتونى المزدوج فى عملية تحول توتوميرى ليعيد تكوين حلقة البنزين الأكثر ثباتاً . (ب) الألكتروفيل هو الكربين CCl_2 :

$$:\ddot{O}H^- + H:\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}:Cl \longrightarrow H:OH + {}^-:\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}:Cl \longrightarrow :Cl^- + :\overset{Cl}{C}:Cl$$

كلوريد بنزال

مسألة ٢١ – ١٨ استخدم الفينول وأى كاشف غير عضوى أو اليفاتى لتخليق (أ) اسبرين (حمض أسيتيل ساليسيليك) ، (ب) زيت الونترجرين (oil of wintergreen) (ساليسيلات المثيل) . ولا تكرر تخليق أى مركب .

* (أ) فينول $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2,\ KOH}$ حمض ساليسيليك (OH, COOH) $\xrightarrow{Ac_2O}$ ($OCOCH_3$, COOH)

(ب) حمض ساليسيليك (OH, COOH) $\xrightarrow{CH_3OH/H_2SO_4}$ (OH, $COOCH_3$)

(ل) التكاثف مع المركبات الكربونيلية : راتينجات الفينول – فورمالدهيد . يساعد الحمض أو القاعدة على حفز الاستبدال الألكتروفيلى للمركبات الكربونيلية فى مواضع أورثو أو بارا فى الفينولات لتكوين كحولات الفينول (تفاعل ليدرر – ماناس (Lederer - Manasse reaction

حفز حمضى: RCH=O $\xrightarrow{H^+}$ RCH=$\overset{+}{O}$H ⟷ R$\overset{+}{C}$H—OH ؛ فينول + RCH=$\overset{+}{O}$H ⟶ p-HOC$_6$H$_4$CHOHR (RCHOH)

حفز قاعدى: فينوكسيد + R—CHO $\xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ OH^-}$ p-HOC$_6$H$_4$—CH(OH)—R

حفز قاعدى   حفز حمضى

(م) التحلل من الأكسجين إلى الحلقة .

(١) تحلل فريز للأسترات الفينولية إلى الكيتونات الفينولية (مسألة ٢١ – ١٤) .

(٢) تعدل كليزن . التفاعل داخل – جزيئي وله ميكانيكية حلقية .

$$C_6H_5OCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[100\%]{200\,^{\circ}C} [\,\text{dienone}-CH_2CH{=}CH_2\,] \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CH_2CH{=}CH_2$$

أورثو – اليل فينول

(٣) أثيرات الكيل فنيل

$$C_6H_5O{-}C_2H_5 \xrightarrow[150\,^{\circ}C]{AlCl_3} o\text{-}HOC_6H_4C_2H_5 + p\text{-}HOC_6H_4C_2H_5$$

فنيتول أورثو – إثيل فينول باوا – إثيل فينول

مسألة ٢١ – ١٩ تنبأ بناتج تعدل كليزن لكل من (أ) أليل – ٣ – ^{14}C فنيل أثير ، (ب) ٢,٦ – ثنائي مثيل فنيل أليل – ٣ – ^{14}C أثير .

* (أ) في هذا التعدل الداخل – جزيئي ، ذي الخطوة الواحدة ، تتبادل أطراف نظام الأليل بحيث ترتبط ذرة كربون – جاما بذرة الكربون في موضع الأورثو .

$$C_6H_5O\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H{=}\overset{14}{\underset{\gamma}{C}}H_2 \longrightarrow [\,\text{dienone}-\overset{14}{C}H_2CH{=}CH_2\,] \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4\overset{14}{C}H_2CH{=}CH_2$$

(ب) عند انشغال موضع الأورثو ، تهاجر مجموعة الأليل إلى موضع الباوا عن طريق تعدلين متتالين ، وتقع ذرة الكربون ^{14}C في موضع جاما في الناتج .

$$2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3O{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}\overset{\beta}{C}H{=}\overset{14\gamma}{C}H_2 \longrightarrow [\,\text{dienone}-\overset{14}{C}H_2{-}CH{=}CH_2\,] \longrightarrow 2,6\text{-}(CH_3)_2\text{-}4\text{-}(CH_2{-}CH{=}\overset{14}{C}H_2)C_6H_2OH$$

مسألة ٢١ – ٢٠ استخدم الفينول وأي مركبات اليفاتية وغير عضوية لتحضير : (أ) أورثو – كلورو مثيل فينول ، (ب) كحول أورثو – ميثوكسي بنزيل ، (جـ) باوا – هيدروكسي بنزالدهيد .

* (أ)

$$C_6H_5OH + H_2C{=}O \xrightarrow{HCl} o\text{-}HOC_6H_4CH_2Cl$$

$$C_6H_5OH + H_2C{=}O \xrightarrow{aq.\ OH^-} o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} o\text{-}HOC_6H_4CH_2Cl$$

(ب) من (أ)

$$o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH \xrightarrow[(CH_3)_2SO_4]{NaOH} o\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2OH$$

وتتحول مجموعة الهيدروكسيل الفينولية فقط إلى قاعدتها القرينة بواسطة NaOH.

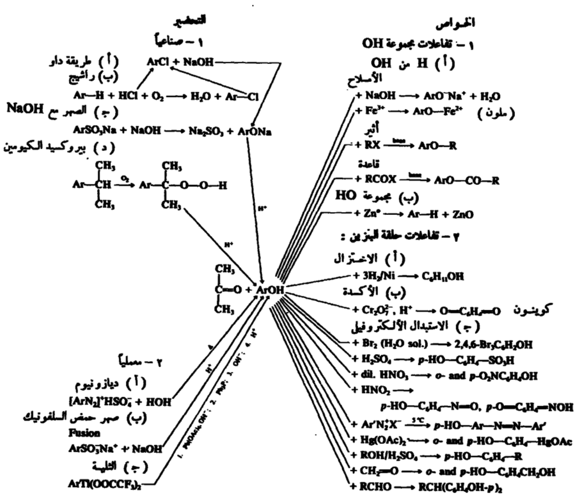
(جـ) $C_6H_5OH + HCN \xrightarrow[HCl]{ZnCl_2} p\text{-}HOC_6H_4CHO$ (ص ٣٠٩)

٢١ ــ ٤ الكشف التحليلى عن الفينولات

تذوب الفينولات فى NaOH ولكنها لا تذوب فى $NaHCO_3$ ، وهى تعطى مع أيون الحديد Fe^{3+} متراكبات ذات ألوان مميزة خضراء وحمراء وزرقاء وبنفسجية اللون .

وتقع حزم امتداد الفينولات فى الأشعة تحت الحمراء عند ٣٢٠٠ – ٣٦٠٠ سم$^{-1}$ بالنسبة لمجموعة O—H (مثل الكحولات)، وعند ١٢٣٠ سم$^{-1}$ بالنسبة لمجموعة C—O (الكحولات ١٠٥٠ – ١١٥٠ سم$^{-1}$) . ويعتمد امتصاص OH فى طيف الرنين النووى المغنطيسى على الرابطة الهيدروجينية ، ويقع فى مدى δ = ٤ – ١٢ .

٢١ ــ ٥ الكشف التحليلى عن الفينولات



٢١ — ٦ موجز اثيرات واسترات الفينولات

$$ArO^-Na^+ + X{-}CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow Ar{-}O{-}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{heat} o\text{-}HO{-}C_6H_4CH_2CH{=}CH_2$$

$$ArO^-Na^+ + X{-}CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \longrightarrow Ar{-}O{-}CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}HO{-}C_6H_4C(CH_3)_3$$

$$ArO^-Na^+ + X{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow Ar{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R + AlCl_3 \longrightarrow p\text{- or } o\text{-}HO{-}C_6H_4\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R$$

مسائل اضافية

مسألة ٢١ — ٢١ أذكر أسماء المركبات التالية :

(أ) H_3C و OC_2H_5 على حلقة بنزين (ميتا)　(ب) حلقة بنزين عليها OH و CH_3 و OH (بارا)　(جـ) حلقة بنزين عليها $CH_2CH{=}CH_2$ و OH (بارا)

* (أ) ميتا — ميثوكسى طولوين .　(ب) مثيل هيدروكوينون　(جـ) بارا — أليل فينول

مسألة ٢١ — ٢٢ أكتب تركيب كل من (أ) حمض فينوكسى أسيتيك ، (ب) أسيتات فنيل ، (جـ) حمض ٢ — هيدروكسى — ٣ — فنيل بنزويك ، (د) بارا — فينوكسى أنيسول

* (أ) $C_6H_5{-}OCH_2COOH$　(ب) $C_6H_5{-}O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3$

(جـ) حلقة بنزين عليها HOOC و OH وحلقة فنيل　(د) $C_6H_5{-}O{-}C_6H_4{-}OCH_3$

مسألة ٢١ — ٢٣ ارسم مخططاً لفصل خليط من PhOH ، $PhCH_2OH$ ، PhCOOH

* انظر شكل ٢١ — ١ .

PhOH, $PhCH_2OH$, PhCOOH

(أذب فى الأثير ، استخلص بواسطة NaOH المائى)

طبقة الأثير العليا → $PhCH_2OH$

طبقة NaOH المائية السفلى → PhO^-Na^+, $PhCOO^-Na^+$

(مرر CO_2 خلال المحلول)

راسب → PhOH

محلول → $PhCOO^-Na^+$

(أضف H_3O^+ لتحرير الحمض)

شكل ٢١ — ١

مسألة ٢١ – ٢٤ ما هو الناتج المتكون عند تفاعل بارا – كريزول مع (أ) $(CH_3CO)_2O$ ، (ب) $PhCH_2Br$ فى وجود قاعدة ، (جـ) $NaOH$ المائية ، (د) $NaHCO_3$ المائية ، (هـ) ماء البروم ؟

* (أ) بارا – كريزيل أسيتات ، $p\text{-}CH_3C_6H_4OCOCH_3$ ؛ (ب) بارا – طوليل بنزيل أثير ، $p\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2Ph$ (جـ) صوديوم بارا – كريزوكسيد ، $CH_3C_6H_4O^-Na^+$ ؛ (د) لا يحدث تفاعل ؛ (هـ) ٢،٦ – ثنائى برومو مثيل فينول .

مسألة ٢١ – ٢٥ استخدام اختبارات بسيطة يمكن إجراؤها فى أنابيب اختبار التميز بين كل من :

(أ) بارا – كريزول ، وزايلين (ب) حمض ساليسيليك وأسبرين (حمض أسيتيل ساليسيليك) .

(أ) تذيب $NaOH$ المائية الكريزول . (ب) حمض ساليسيليك عبارة عن فينول يعطى لونا مع $FeCl_3$ (فى هذه الحالة لون بنفسجى) .

مسألة ٢١ – ٢٦ تعرف على المركبات من (A) إلى (D) .

$$p\text{-}HOC_6H_4NO_2 \xrightarrow[OH^-]{(C_2H_5)_2SO_4} (A) \xrightarrow[NaNO_2,\ HCl]{Zn,\ HCl} (B) \xrightarrow[5\,^\circ C]{NaNO_2,\ HCl} (C) \xrightarrow{C_6H_5OH} (D)$$

(A) $p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NO_2$ (B) $p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (p-phenetidine)   (C) $p\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2^+Cl^-$

(D) $C_2H_5O\text{—}C_6H_4\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}OH$

مسألة ٢١ – ٢٧ كيف تحضر (أ) أورثو – برومو – بارا – هيدروكسى طولوين من الطولوين (ب) ٢ – هيدروكسى ٥ – مثيل بنزالدهيد من بارا – طولويدين ، (جـ) ميتا – ميثوكسى أنيلين من حمض بنزين سلفونيك .

(أ) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[Fe]{Br_2} \text{2-Br-4-}NO_2C_6H_3CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn} \text{2-Br-4-}NH_2C_6H_3CH_3 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} \text{2-Br-4-}N_2^+Cl^-C_6H_3CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2O} \text{2-Br-4-}OHC_6H_3CH_3$

(ب) $p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} p\text{-}CH_3C_6H_4N_2^+Cl^- \xrightarrow[\Delta]{H_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4OH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CHCl_3,\ NaOH} \text{2-OH-5-}CH_3C_6H_3CHO$

(جـ) $C_6H_5SO_3H \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} m\text{-}NO_2C_6H_4SO_3H \xrightarrow[\text{2. fuse with NaOH; 3. }H^+]{1.\ NaOH} m\text{-}NO_2C_6H_4OH \xrightarrow[OH^-]{(CH_3)_2SO_4} m\text{-}NO_2C_6H_4OCH_3 \xrightarrow{Zn,\ HCl} m\text{-}NH_2C_6H_4OCH_3$

مسألة ٢١ – ٢٨ كيف تحضر من الفينول كل من (أ) بارا – بنزوكوينون ، (ب) بارا – بنزوكوينون ثنائى الأوكزيم ، (جـ) كوينهيدرون (متراكب ١ : ١ من بارا – بنزوكوينون وهيدروكوينون) .

(أ)*

(ب)

توتومرات

(جـ)

a charge-transfer complex

مسألة ٢١ – ٢٩ يضيف HCl إلى بارا – بنزوكوينون بإضافة ١،٤ . بين الخطوات الرئيسية ثم تنبأ بتركيب الناتج الفينولى .

*

٢ – كلورو – ١،٤ – ثنائى هيدروكسى بنزين

مسألة ٢١ – ٣٠ أكتب صيغة تركيبية لناتج ديلز – ألدر لمركب بارا – بنزوكوينون مع :

(أ) بيوتادايين (ب) ٣،١ – سيكلوهكسادايين (جـ) ١،١ – ثنائى سيكلو هكسينيل

* (أ) (ب) (جـ)

توتومرات

مسألة ٢١ – ٣١ تتشابه حزم امتداد مجموعة O—H فى مركب أورثو – نتروفينول عند تعيينها باستخدام أقراص KBr أو محلول CCl_4 المخفف ، ولكنها تختلف فى حالة أيسومرات الميتا والبارا . علل ذلك .

* عند استخدام بروميد البوتاسيوم (الحالة الصلبة) تكون مجموعة OH فى الأيسومرات الثلاثة مرتبطة برابطة هيدروجينية . أما فى CCl_4 ، فإن الرابطة الهيدروجينية ، وهى رابطة بين – جزيئية ، تنكسر فى كل من أيسومرات الميتا والبارا ، وبذلك تزاح حزم امتصاص OH إلى ترددات أعلى (٣٣٢٥ إلى ٣٥٢٠ سم$^{-1}$) . ولا يحدث تغير فى امتصاص أيسومر الأورثو (٣٢٠٠ سم$^{-1}$) نظراً لأن الروابط الهيدروجينية ، وهى روابط داخل – جزيئية لا تنكسر بالتخفيف بالمذيب .

مسألة ٢١ – ٣٢ اذكر جميع النواتج الرئيسية فى التفاعلات التالية :

(أ) $CH_3-C_6H_4-OH + CHCl_3 + NaOH \xrightarrow{70\,^{\circ}C}$ (ب) $C_6H_5CH_2COOH$ + حمض ⟵

(جـ) $C_2H_5-C_6H_4-OOCC_2H_5 + Br-C_6H_4-OOCCH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$

• (أ) تفاعل رايمر – تيمان ،

$$CH_3-C_6H_3(OH)(CH{=}O)$$

(ب) هذه إزاحة – ١ ، ٢ لمجموعة فنيل إلى ذرة أكسجين بها نقص فى الألكترونات

$$C_6H_5CH_2OOH + HX \longrightarrow C_6H_5CH_2O-\overset{+}{O}(H)H \xrightarrow{-H_2O} \overset{+}{C}H_2OC_6H_5 \xrightarrow[-H^+]{H_2O} \left[\begin{array}{c} H_2COC_6H_5 \\ | \\ OH \end{array}\right] \longrightarrow H_2C{=}O + C_6H_5OH$$

هيمى أسيتال

(جـ) يعطى التعدل الداخل – جزيئى ناتجين هما (A) ، (B) ويعطى التعدل البين – جزيئى ناتجين آخرين هما (C) ، (D) ، وجميعها تعدلات فريز

(A) 2-هيدروكسى-5-برومو: OH ، $COCH_3$ ، Br   (C) OH ، COC_2H_5 ، Br   (D) OH ، $COCH_3$ ، C_2H_5 (B) OH ، COC_2H_5 ، C_2H_5

مسألة ٢١ – ٣٣ (أ) مركب (A) C_7H_8O لا يذوب فى بيكربونات الصوديوم ولكنه يذوب فى NaOH . وعند معاملة (A) بماء البروم فإنه يعطى بسرعة مركب (B) $C_7H_5OBr_3$. اقترح تركيباً لكل من (A) ، (B) . (ب) ماذا يكون (A) إذا لم يقبل الذوبان فى NaOH ؟

* (أ) نظراً لوجود أربع درجات من عدم التشبع فإن (A) يحتوى على حلقة بنزين . وإذا أخذنا ذوبانه فى الاعتبار فان (A) يجب أن يكون فينول يحتوى على مجموعة ميثيل لتفسير وجود ذرة الكربون السابعة . وبما أنه يعطى مركب ثلاثى برومو ، فيجب أن يكون (A) ميتا – كريزول ، (B) هو ٢ ، ٤ ، ٦ – ثلاثى برومو – ٣ – ميثيل فينول . (ب) (A) لا يمكن أن يكون فينول ، ويجب أن يكون أثير $C_6H_5OCH_3$ (أنيسول) .

الفصل الثانى والعشرون

الهيدروكربونات الاروماتية متعددة الحلقات

٢٢ — ١ مقدمــــة

تحتوى المركبات الأروماتية متعددة الحلقات على أكثر من حلقة بنزين واحدة . ويتكون كل من باى فنيل $C_6H_5—C_6H_5$ ، وثلاثى فنيل ميثان $(C_6H_5)_3CH$ من حلقات منعزلة . وتعرف حلقات البنزين التى تشترك فى ذرتى كربون متجاورتين (أورثو) بأنها أنظمة حلقية مكثفة أو مندمجة .

وبالرغم من أن قاعدة هوكل ٤ ن + ٢ تنطبق أساساً على الأنظمة أحادية الحلقة ؛ إلا أنها تنطبق كذلك بطريقة تقريبية على مركبات مندمجة الحلقات . وبما أن الحلقتين المندمجتين يجب أن تشتركا فى زوج من الكترونات π ، فإن الأروماتية وطاقة الازدواج (اللامركزية) بالنسبة لكل حلقة تكون أقل من مثيلتها بالنسبة البنزين نفسه . ويظهر النقص فى أروماتية المركبات متعددة الحلقات الأروماتية فى اختلاف أطوال روابط الكربون C—C .

٢٢ — ٢ الانظمة منعزلة الحلقات

باى فنيل ومشتقاته :

١ — التسمية :

نظام الترقيم فى باى فنيل هو :

[o m 3 2 4 p 5 6 m o 1 1' 2' 3' o' m' 4' p' 6' 5' o' m']

مسألة ٢٢ — ١ أكتب أسماء كل من :

(أ) [3-chlorobiphenyl, Cl] (ب) [Cl ... Cl biphenyl] (جـ) [Cl, Cl biphenyl]

* (أ) ٣ — كلورو باى فنيل . (ب) ٤،٣′ — ثنائى كلورو باى فنيل . (ج) ٤،٣ — ثنائى كلورو باى فنيل .

مسألة ٢٢ — ٢ أكتب تركيب كل من (أ) ٢ — كلورو — ٣ — نترو باى فنيل ، (ب) ٢،٣′ — ثنائى برومو باى فنيل ، (جـ) بارا ، بارا′ — ثنائى (ن،ن — ثنائى مثيل أمينو) باى فنيل .

*(أ) [O_2N, Cl] (ب) [Br, Br] (جـ) $(CH_3)_2N$—[biphenyl]—$N(CH_3)_2$

٢ ـــ التحضــير :

(أ) تفاعل أولمان (انظر ص ٤٢٧).

(ب) من مركبات الديازونيوم . يعطى كسر الشق الحر شق أريل الذى يقوم بمهاجمة المركب الأروماتى (قسم ١١ ـ ٢ ، مسألة ١١ ـ ٢٦).

(١) تفاعل جومبرج (لمركبات باى فنيل غير المتناسقة).

$$C_6H_5-N_2^+Cl^- + C_6H_5-Cl \xrightarrow[\text{cold}]{NaOH} C_6H_5-C_6H_4-Cl + N_2 + NaCl + H_2O$$

$$ArN_2^+X^- \xrightarrow{OH^-} [Ar-N{=}N-OH] \longrightarrow \cdot OH + N_2 + \cdot Ar \xrightarrow{C_6H_5Cl} Ar-C_6H_4Cl + H_2O$$

حمض ديازويك

(٢) تفاعل جاترمان

$$C_6H_5-N_2^+Cl^- \xrightarrow[\text{heat}]{Cu} C_6H_5-C_6H_5 + CuCl$$

(جـ) من البنزيدين (انظر ص ٤٠٩).

مسألة ٢٢ ـ ٣ كيف تحضر بارا ، بارا' ـ ثنائى مثيل باى فنيل بواسطة (أ) تفاعل أولمان (ب) تفاعل جاترمان ، (جـ) تفاعل جومبرج .

(أ)*

$$CH_3-C_6H_4-I + Cu \xrightarrow{\text{heat}} H_3C-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$$

(ب)

$$CH_3-C_6H_4-N_2^+Cl^- \xrightarrow[\text{heat}]{Cu} H_3C-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$$

(جـ)

$$CH_3-C_6H_4-N_2^+Cl^- + C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{NaOH} H_3C-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$$

مسألة ٢٢ ـ ٤ كيف تميز بين كل من $p\text{-}CH_3C_6H_4C_6H_5$ ، $(C_6H_5)_2CH_2$ بتفاعل كيميائى سريع ؟

● لا تؤثر الأكسدة المعتدلة بواسطة CrO_3 على باى فنيل الذى يبقى دون تغيير ، ولكنها تحول ثنائى فنيل ميثان $(C_6H_5)_2CH_2$ إلى البنزوفينون $(C_6H_5)_2C{=}O$ الذى يعطى أوكزيم وسيمى كاربازون . وتعطى الأكسدة القوية لثنائى فنيل ميثان حمض بنزويك C_6H_5COOH فى حين يعطى $p\text{-}CH_3C_6H_4C_6H_5$ الحمض المقابل $p\text{-}HOOC-C_6H_4C_6H_5$. لاحظ ثبات الحلقات تجاه ظروف الأكسدة الفعلية .

مسألة ٢٢ ـ ٥ كيف تحضر (أ) ٤،٤' ـ ثنائى (كلورو مثيل) باى فنيل من الطولوين ، (ب) بارا ، بارا' ـ ثنائى برومو باى فنيل من النتروبنزين .

(أ)

$$CH_3C_6H_5 \xrightarrow[2.\ H_2/Pt]{1.\ HNO_3, H_2SO_4} CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[2.\ KI]{1.\ NO_2^-, H^+} CH_3C_6H_4I \xrightarrow{Cu}$$

$$CH_3C_6H_4-C_6H_4CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} HOOCC_6H_4-C_6H_4COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4}$$

$$HOCH_2-C_6H_4-C_6H_4-CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} ClCH_2-C_6H_4-C_6H_4-CH_2Cl$$

(ب)

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{Zn, NaOH} C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{HCl}$$

$$2Cl^- + H_3N^+-C_6H_4-C_6H_4-\overset{+}{N}H_3 \xrightarrow[2.\ 2NaNO_2, H_2SO_4, 5\ ^\circ C]{1.\ 2NaOH}$$

$$HSO_4^-N_2^+-C_6H_4-C_6H_4-N_2^+HSO_4^- \xrightarrow{CuBr} Br-C_6H_4-C_6H_4-Br$$

٣ — تفاعلات مركبات باى فنيل :

تسلك كل مجموعة فنيل مسلك الحلقة الأروماتية النمطية . وتقوم كل منها إلى حد ما بتنشيط حلقة البنزين الأخرى . وتعتبر مجموعة الفنيل ومستبدلاتها موجهة أورثو وبارا .

مسألة ٢٢ — ٦ ما هى النواتج التى تتكون عند النيترة الأحادية والنيترة الثنائية لمركب باى فنيل ؟

* تعطى النيترة الأحادية أيسومر البارا أساساً حيث أن الأثر الفراغى لمجموعة الفنيل الأخرى يمنع الاستبدال فى موضع الأورثو . وتدخل مجموعة النترو الثانية فى موضع البارا فى الحلقة الأخرى لأن مجموعة النترو الأولى تقلل من نشاط الحلقة التى ترتبط بها . وبالرغم من أن مجموعة النترو موجهة ميتا ، فإن p-$O_2NC_6H_4$ موجهة بارا .

$$C_6H_5-C_6H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} O_2N-C_6H_4-C_6H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} O_2N-C_6H_4-C_6H_4-NO_2$$

مسألة ٢٢ — ٧ اذكر النواتج الرئيسية من (A) إلى (E) فى التتابع التالى :

$$C_6H_5-C_6H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_{12}H_9NO_2\ (A) \xrightarrow[HCl]{Zn} (B) \xrightarrow[H_2SO_4, 5\ ^\circ C]{NaNO_2} (C) \xrightarrow[heat]{H_3O^+, H_2O} (D) \xrightarrow{Br_2} C_{12}H_8OBr_2\ (E)$$

*

(A) $C_6H_5-C_6H_4-NO_2$ (B) $C_6H_5-C_6H_4-NH_2$ (C) $C_6H_5-C_6H_4-N_2^+HSO_4^-$

(D) $C_6H_5-C_6H_4-OH$ (E) $C_6H_5-C_6H_2Br_2-OH$ (Br, Br)

تقوم مجموعة OH — بتنشيط الحلقة ، وهى تسهل عملية الاستبدال فى مواضع أورثو وبارا .

مسألة ٢٢ – ٨ استخدم تفاعل فريدل – كرافتس لتحضير : (أ) $(C_6H_5)_2CH_2$ ، (ب) $(C_6H_5)_3CH$

* (أ) $2C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} Ph_2CH_2$ (ب) $3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Ph_3CH$

مسألة ٢٢ – ٩ يتفاعل ٢ مول من الأنيلين في وجود النتروبنزين مع مول واحد من بارا – طولويدين ليعطي ثلاثي أريل ميثان الذي يتحول إلى الصبغة بارا روزانيلين (الأحمر القاعدي ٩ ، Basic Red 9) عند تفاعله مع PbO_2 ثم مع حمض . اذكر الخطوات الأساسية مع بيان وظيفة كل من : (أ) النتروبنزين ، (ب) PbO_2 ، (جـ) HCl .

* (أ) يؤكسد النتروبنزين مجموعة المثيل في بارا – طولويدين إلى مجموعة CHO التي تتفاعل ذرة الأكسجين فيها مع ذرتي هيدروجين في موضع البارا في جزيئين من الأنيلين لتكوين بارا – ثلاثي أمينو ثلاثي فنيل ميثان (قاعدة لا لون لها Leuco Base) .

$$H_2N-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow{PhNO_2} H_2N-C_6H_4-CH{=}O \xrightarrow{2PhNH_2} H_2N-C_6H_4-CH(C_6H_4-NH_2)_2$$

(ب) يؤكسد PbO_2 ثلاثي فنيل ميثان إلى ثلاثي فنيل ميثانول

$$(p\text{-}H_2N-C_6H_4)_3C-H \xrightarrow{PbO_2} (p\text{-}H_2N-C_6H_4)_3C-OH$$

قاعدة لا لون لها قاعدة ملونة قاعدة ملونة

(جـ) يضيف HCl بروتون إلى مجموعة OH مما يسهل عملية فقد الماء لتكوين Ar_3C^+ الذي تصبح شحنته الموجبة لا مركزية بانتشارها على ذرات النتروجين الثلاث . وتعتبر لا مركزية الالكترونات مسئولة عن امتصاص الضوء في الطيف المرئي ، وبهذا تعطي لوناً .

$$(p\text{-}H_2N-C_6H_4)_3C-OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \underset{dye}{(p\text{-}H_2N-C_6H_4)_3C^+Cl^-} \longleftrightarrow (p\text{-}H_2N-C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}\overset{+}{N}H_2 + Cl^-$$

أحد الأشكال المساهمة

مسألة ٢٢ – ١٠ يحضر الدليل فينول سلفون فثالين بتكثيف ٢ مول من الفينول مع مول واحد من أنهيدريد سلفوبنزويك بنزع مول واحد من الماء في وجود حمض الكبريتيك المركز ، فما هي صيغته ؟

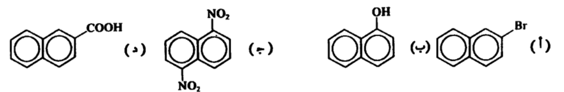
$$2\,HO-C_6H_5 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{C=O})(\text{O})(\text{SO}_2) \xrightarrow[heat]{H_2SO_4} (HO-C_6H_4)_2C(\text{O})(\text{SO}_2)C_6H_4 + H_2O$$

أنهيدريد سلفوبنزويك فينول سلفون فثالين

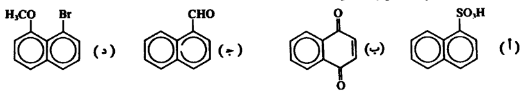
٢٢ – ٣ النفثالين

Position designation for naphthalene

مسألة ٢٢ – ١١ أكتب تركيباً لكل من (أ) بيتا – برومو نفثالين ، (ب) ألفا – نافثول ، (جـ) ١,٥ – ثنائي نترو نفثالين ، (د) حمض بيتا – نافثويك .



مسألة ٢٢ – ١٢ اذكر أسماء المركبات التالية :

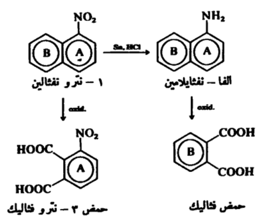


* (أ) حمض ١ – نفثالين سلفونيك أو حمض ألفا – نفثالين سلفونيك . (ب) ١,٤ – نافثوكوينون . (جـ) ١ – نافثالدهيد أو ألفا – نافثالدهيد . (د) ١ – برومو – ٨ – ميثوكسي نفثالين .

مسألة ٢٢ – ١٣ اذكر عدد أيسومرات كل من (أ) أحادي كلورو نفثالين ، (ب) ثنائي كلورو نفثالين .

* (أ) ٢ (ألفا ، وبيتا) . (ب) ١٠ (١,٢– ؛ ١,٣ – ؛ ١,٤ – ؛ ١,٥ – ؛ ١,٦ ؛ ١,٧ –؛ ١,٨ – ؛ ٢,٣ – ٢,٦ – ؛ ٢,٧–) .

مسألة ٢٢ – ١٤ تعطي أكسدة ١ – نترو نفثالين حمض ٣ – نتروفثاليك ، ومع ذلك إذا اختزل ١ – نترو نفثالين إلى ألفا – نفثايلامين ، ثم تمت أكسدته ، فإن الناتج يكون حمض الفثاليك .



كيف تؤدي هذه التفاعلات إلى إثبات التركيب الكامل للنفثالين ؟

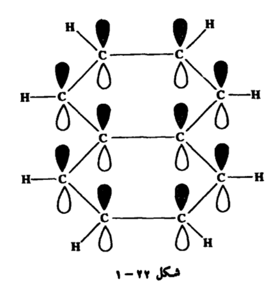
* تؤدي مجموعة النترو NO_2— الجاذبة للألكترونات إلى ثبات الحلقة A في مركب ١ – نترو نفثالين تجاه الأكسدة ، فتتأكسد الحلقة B لتعطي حمض ٣ – نترو فثاليك . أما المجموعة NH_2— الطاردة للألكترونات فهي تجعل الحلقة A أكثر عرضة للتأكسد ، فيتأكسد ألفا – نافثايلامين إلى حمض الفثاليك . وتميز مجموعة NO_2 إحدى الحلقات ، كما أنها تثبت وجود حلقتي بنزين مندمجتين في النفثالين .

مسألة ٢٢ – ١٥ استخلص مفهوماً لثبات وأروماتية النفثالين إذا علمت أن حرارة الاحتراق المعينة عملياً تقل عن القيمة المحسوبة من الصيغة التركيبية بمقدار ٢٥٥ $kJ\ mol^{-1}$.

* هذا الفرق ومقداره ٢٥٥ $kJ\ mol^{-1}$ هو طاقة الرنين للنفثالين . والنفثالين أقل أروماتية من البنزين لأن طاقة الرنين لكل حلقة فى النفثالين ومقدارها ١٢٧ $kJ\ mol^{-1}$ (٢/٢٥٥) أقل من طاقة الرنين فى البنزين ومقدارها ١٥٠ $KJ\ mol^{-1}$.

مسألة ٢٢ – ١٦ استنتج صورة أوربتالية (مثل شكل ١٠ – ٢) للنفثالين ، وهو عبارة عن جزىء مستوى وزوايا الروابط فيه ١٢٠°.

* انظر شكل ٢٢ – ١ . تستخدم ذرات الكربون الأوربتالات الذرية المهجنة sp^2 لتكون روابط σ مع بعضها ومع الهيدروجين. وتتداخل جانبياً أوربتالات p الباقية لذرات الكربون التى تتعامد على المستوى ، وتكون سحابة من الكترونات π .



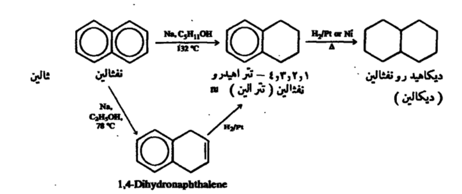
شكل ٢٢ – ١

الخواص الكيميائية :

١ – الأكسدة :

أنهيدريد فثاليك $\xleftarrow[460\text{–}480\ °C]{O_2/V_2O_5}$ نفثالين $\xrightarrow[AcOH,\ 25\ °C]{CrO_3}$ ١،٤ – نافثوكونيون $\xrightarrow{oxid.}$ حمض فثاليك (COOH, COOH)

٢ – الاختزال :



الاستبدال الألكتروفيلى :

١ – الاستبدال فى موضع – الفا هو المفضل

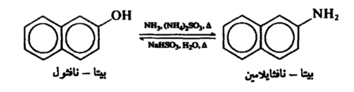
٢ – من أمثلة استبدال بيتا : (أ) السلفنة عند درجات الحرارة العالية (يحدث استبدال – الفا عند درجات الحرارة المنخفضة) ، (ب) الأسيلة بواسطة $RCOCl$، $AlCl_3$ فى النتروبنزين كمذيب (فى وجود ثانى كبريتيد الكربون أو CH_2ClCH_2Cl يحدث استبدال – الفا) .

٣ – يحدث الاستبدال فى الحلقة التى ترتبط بها مجموعة منشطة (طاردة للألكترونات) :

(أ) بارا – بالنسبة لمستبدل الفا ، (ب) أورثو بالنسبة لمستبدل الفا إذا كان موضع البارا مشغولا ، (جـ) فى موضع الفا المجاور إذا كانت المجموعة المنشطة فى موضع بيتا .

٤ – المجموعة التى تقلل من النشاط (الجاذبة للألكترونات) توجه الألكتروفيلات إلى الحلقة الأخرى ، وعادة ما يكون ذلك إلى موضع الألفا .

تفاعل بوتشرر التحول المتبادل بين β-NH_2 ، β-OH



مسألة ٢٢ – ١٧ فسر ما يلى : (أ) تكون أيسومر الفا فى نيترة النفثالين وهلجنته ، (ب) تكون حمض الفا – نفثالين سلفونيك عند ٨٠°م وحمض بيتا – نفثالين سلفونيك عند ١٦٠°م .

* (أ) ميكانيكية الاستبدال الألكتروفيلى تشبه مثيلتها فى البنزين . والهجوم عند موضع الفا له قيمة $\Delta H^{\ddagger}$ أقل ، وذلك لأن الوسيط I ، وهو R^+ اليل ، به حلقة بنزين سليمة ويكون بذلك أكثر ثباتاً من الوسيط II الناتج من هجوم – بيتا .

R+I اليل
استبدال — الفا

R+II غير اليل
استبدال — بيتا

وتكون الشحنة الموجبة فى II منعزلة عن الرابطة الثنائية وبذلك لا تكون هناك لا مركزية الشحنة ولا تنتشر إلى الرابطة الثنائية دون أن تشترك فى ذلك حلقة البنزين الثابتة . وفى كل من I ، II يكون لحلقة الأروماتية الباقية نفس الأثر على ثبات الشحنة الموجبة . وبما أن I أكثر ثباتاً من II ، فيصبح استبدال — بيتا هو المفضل .

(ب) حمض الفا — نفثالين سلفونيك هو الناتج المحكوم كيناتيكياً (انظر جزء (أ)) . ومع ذلك فإن السلفنة تفاعل انعكاسي ويتكون الناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية وهى حمض بيتا — نفثالين سلفونيك عند ١٦٠°م .

مسألة ٢٢ — ١٨ (أ) لماذا لا يمكن تكوين حمض ٢ — نفثالين كربوكسيليك بأكسدة ٢ — مثيل نفثالين ؟ (ب) كيف يحضر حمض ٢ — نفثالين كربوكسيليك ؟ (جـ) لماذا تقف الأكسدة النشيطة للنفثالين عند تكوين أنهيدريد فثاليك ؟

• (أ) الأكسدة عبارة عن هجوم الكتروفيلى ، ومجموعة المثيل مجموعة منشطة . وحلقة البنزين التى تتصل بها مجموعة CH_3 تكون أكثر عرضة للأكسدة من السلسلة الجانبية ، ويكون الناتج كوينون :

(ب)

$$C_{10}H_8 \xrightarrow[AlCl_3,\ PhNO_2]{CH_3COCl} \beta\text{-}C_{10}H_7\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH,\ I_2} \beta\text{-}C_{10}H_7COOH$$

الخطوة الثانية $(NaOH+I_2)$ عبارة عن تفاعل يودوفورم .

(جـ) حلقة البنزين أكثر ثباتاً تجاه الأكسدة من السلاسل الجانبية ، وتزيد مجموعات C=O الجاذبة للالكترونات من مقاومة الحلقة للأكسدة .

مسألة ٢٢ — ١٩ اذكر المركبات التى تنتج من (أ) النيترة الأحادية (i) والنيترة الثنائية (ii) للنفثالين ، (ب) البرومة الأحادية (i) والبرومة الثنائية (ii) لألفا — نافثول .

• (أ) (i) استبدال — الفا ، $\alpha\text{—}C_{10}H_7NO_2$. (ii) الحلقة التى لا تحتوى على مجموعة NO_2 تكون أكثر نشاطاً وهى تدخل فى استبدال — الفا :

١,٥ — ثنائى نترو نفثالين and ١,٨ — ثنائى نترونفثالين

(ب) (i) الحلقة المحتوية على مجموعة OH المنشطة تستبدل في موضع الفا المتبقى . (ii) ذرة البروم الثانية تدخل في موضع أورثو بالنسبة لمجموعة OH .



(i) ٤ – برومو – ١ – نافثول (ii) ٢،٤ – ثنائي برومو – ١ – نافثول

مسألة ٢٢ – ٢٠ كيف تحضر من النفثالين وأي مركبات غير عضوية وأليفاتية أخرى كل من : (أ) ١ – برومو نفثالين ، (ب) ١ – نترو نفثالين ، (جـ) ١ – أمينو نفثالين ، (د) حمض ١ – نفثويك (هـ) ١ – ع – بروبيل نفثالين ، (و) حمض ١ – نفثايل أسيتيك (ز) ١ – (الفا – أمينو مثيل) نفثالين ، (ح) ١ – نفثالدهيد ، (ط) ١ – نافثول . يمكن استخدام أي مركب سبق تحضيره فيما يلي ذلك من تحليقات . أستخدم Np رمزاً لمجموعة النفثيل .

(أ)* $NpH \xrightarrow[50\%\ HOAc]{Br_2} 1\text{-}NpBr$

(ب) $NpH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} 1\text{-}NpNO_2$

(جـ) $1\text{-}NpNO_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn, HCl} 1\text{-}NpNH_2$

(د) $1\text{-}NpBr \xrightarrow{Mg} 1\text{-}NpMgBr \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ CO_2} 1\text{-}NpCOOH$

(هـ) $NpH \xrightarrow[CS_2]{CH_3CH_2COCl} 1\text{-}NpCOCH_2CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} 1\text{-}NpCH_2CH_2CH_3$

(و) $1\text{-}NpCOOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} 1\text{-}NpCH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} 1\text{-}NpCH_2Cl \xrightarrow{KCN} 1\text{-}NpCH_2CN \xrightarrow{H_3O^+} 1\text{-}NpCH_2COOH$

(ز) $1\text{-}NpNH_2 \xrightarrow[HCl,\ 5\,^\circ C]{NaNO_2} 1\text{-}NpN_2^+Cl^- \xrightarrow{CuCN} 1\text{-}NpCN \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} 1\text{-}NpCH_2NH_2$

(ح) $1\text{-}NpCOOH \xrightarrow{SOCl_2} 1\text{-}NpCOCl \xrightarrow{H_2/Pd(BaSO_4)} 1\text{-}NpCHO$

(ط) $NpH \xrightarrow[80\,^\circ C]{H_2SO_4} 1\text{-}NpSO_3H \xrightarrow[2.\ NaOH,\ fuse;\ 3.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} 1\text{-}NpOH$ or $1\text{-}NpN_2^+Cl^- \xrightarrow[heat]{H_2O} 1\text{-}NpOH$

مسألة ٢٢ – ٢١ استخدم التحليقات المذكورة في مسألة ٢٢ – ٢٠ ثم حضر (أ) حمض ٢ – نفثالين سلفونيك ، (ب) ٢ – إثيل نفثالين ، (جـ) ٢ – نافثول ، (د) ٢ – نفثايلامين ، (هـ) ٢ – برومو نفثالين ، (و) ٢ – سيانو – نفثالين ، (ز) ٢ – نترو نفثالين ، (ح) الفا – نفثيل كربينول .

(أ) $NpH \xrightarrow[180\,^\circ C]{H_2SO_4} 2\text{-}NpSO_3H$

(ب) $NpH \xrightarrow[PhNO_2,\ AlCl_3]{CH_3COCl} 2\text{-}NpCOCH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} 2\text{-}NpCH_2CH_3$

(جـ) $2\text{-}NpSO_3H \xrightarrow[2.\ NaOH,\ fuse;\ 3.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} 2\text{-}NpOH$

(د) $2\text{-}NpOH \xrightarrow[heat]{NH_3,\ (NH_4)_2SO_3} 2\text{-}NpNH_2$ (Bucherer reaction)

(هـ) $\text{2-NpNH}_2 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2} \text{2-NpN}_2^+\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{CuBr}} \text{2-NpBr}$

(و) $\text{2-NpN}_2^+\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{CuCN}} \text{2-NpCN}$

(ز) $\text{2-NpN}_2^+\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{NaNO}_2} \text{2-NpNO}_2 \quad \text{or} \quad \text{2-NpNH}_2 \xrightarrow[\text{90\% H}_2\text{O}_2]{\text{CF}_3\text{COOH}} \text{2-NpNO}_2$

(ح) $\text{NpH} \xrightarrow[\text{Fe}]{\text{Br}_2} \alpha\text{-BrNp} \xrightarrow{\text{Mg}} \alpha\text{-BrMgNp} \xrightarrow[\text{2. H}^+]{\text{1. H}_2\text{CO}} \alpha\text{-HOCH}_2\text{Np}$

مسألة ٢٢ – ٢٢ استخدم تفاعل بوتشرر لتحضير كل من ٢ – (ن – مثيل) – ، ٢ – (ن – فنيل) نفثايلامين .

* يحل $C_6H_5NH_2$ ، CH_3NH_2 محل NH_3

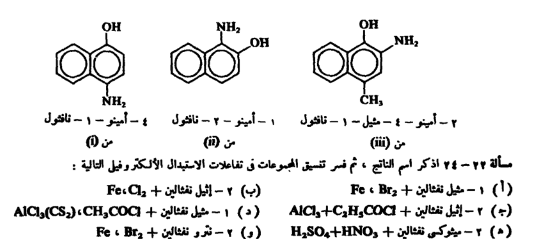
NHCH$_3$ $\xleftarrow[\text{2. OH}^-]{\text{1. CH}_3\text{NH}_2\text{, NaHSO}_3}$ OH $\xrightarrow[\text{2. OH}^-]{\text{1. C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{, NaHSO}_3}$ NHC$_6$H$_5$

مسألة ٢٢ – ٢٣ (أ) اذكر النواتج التي قد تتكون من تفاعل $PhN_2^+Cl^-$ مع (i) الفا – نافثول ، (ii) بيتا – نافثول ، (iii) ٤ – مثيل – ١ – نافثول ، (iv) ١ – مثيل – ٢ – نافثول . (ب) كيف يمكن استخدام هذه النواتج فى تحضير مركبات الأمينونافثول المقابلة ؟

* (أ) الصيغ التركيبية موضحة فيما يلي . ويحدث الازدواج (i) فى موضع بارا (الفا) بالنسبة لمجموعة OH ؛ (ii) فى موضع أورثو (الفا وليس بيتا) بالنسبة لمجموعة OH ؛ (iii) فى موضع أورثو (بيتا) بالنسبة لمجموعة OH ، نظراً لانشغال موضع البارا (الفا) . (iv) لا يحدث تفاعل ، ولا يستطيع المستبدل – بيتا المنشط أن ينشط مواضع بيتا الأخرى .

(i) ٤ – فنيل آزو – ١ – نافثول (ii) ١ – فنيل آزو – ٢ – نافثول (iii) ٤ – مثيل – ٢ – فنيل – آزو – ١ – نافثول (iv) لا يحدث تفاعل

(ب) يؤدي اختزال مركبات الآزو بواسطة $LiAlH_4$ أو $Na_2S_2O_4$ أو Sn ، HCl إلى تكوين الأمينات .



مسألة ٢٢ – ٢٤ اذكر اسم الناتج ، ثم فسر تنسيق المجموعات فى تفاعلات الاستبدال الألكتروفيل التالية :

(أ) ١ – مثيل نفثالين + Br_2 ، Fe (ب) ٢ – إثيل نفثالين + Cl_2 ، Fe

(جـ) ٢ – إثيل نفثالين + $AlCl_3 + C_2H_5COCl$ (د) ١ – مثيل نفثالين + CH_3COCl ، $AlCl_3(CS_2)$

(هـ) ٢ – ميثوكسي نفثالين + $H_2SO_4 + HNO_3$ (و) ٢ – نترو نفثالين + Br_2 ، Fe

* (أ) ١ – مثيل – ٤ – برومو نفثالين . تدخل ذرة البروم فى موضع الفا ، الأكثر نشاطاً ، بالحلقة المنشطة (ب) ١ – كلورو – ٢ – إثيل نفثالين . ذرة الكربون C^1 (وهى أورثو ، والفا) يتم تنشيطها بواسطة مجموعة C_2H_5 وذلك لأن ذرة الكربون C^4 ، وهى أيضاً الفا – ، توجد فى موضع الميتا بالنسبة لمجموعة C_2H_5 . (جـ) ١ – (٢ إثيل نفثيل) إثيل كيتون . نفس السبب الموضح فى (ب) . (د) ٤ – (١ – مثيل نفثالين) مثيل كيتون . نفس السبب الموضح فى (أ) . (هـ) ١ – نترو – ٢ – ميثوكسى نفثالين . نفس السبب الموضح فى (ب) . (و) ١ – برومو – ٦ – نترو نفثالين و ١ – برومو ٧ – نترو نفثالين . تؤدى مجموعة NO_2 إلى تقليل نشاط الحلقة ، وتحدث البرومة فى مواضع الفا فى الحلقة الأخرى .

مسألة ٢٢ – ٢٥ اذكر أسماء النواتج ، وفسر أسباب تكوينها فى التفاعل

٢ – إثيل نفثالين + حمض كبريتيك ٩٦ ٪

عند (أ) ٤٠°م ، (ب) ١٤٠°م .

* (أ) حمض ٢ – إثيل ١ – نفثالين سلفونيك ، المجموعة المنشطة توجه الاستبدال إلى موضع الأورثو النشيط . (ب) حمض ٢ – إثيل – ٦ – نفثالين سلفونيك . تعطى سلفنة – بيتا – فى درجات الحرارة العالية ، وفى الحلقة الأقل إعاقة – الناتج الديناميكى الحرارى .

مسألة ٢٢ – ٢٦ كيف تحضر من النفثالين ومن أى كواشف أخرى : (أ) حمض نفثويك (حمض ٤ – أمينو – ١ – نفثالين سلفونيك) ، (ب) ٤ – أمينو – ١ – نافثول . (جـ) ١,٣ – ثنائى نترو نفثالين ، (د) ١,٤ – ثنائى أمينو نفثالين ، (هـ) ١,٢ – ثنائى نترو نفثالين . لا تكرر تحضير أى مركب .

* (أ) نفثالين $\xrightarrow{\text{1. } HNO_3, H_2SO_4 \text{ 2. } Sn, HCl \text{ 3. } OH^-}$ ١-أمينو نفثالين (NH_2) $\xrightarrow{\text{1. } H_2SO_4 \text{ 2. heat}}$ (NH_3^+ ، SO_3^-)

(ب) ١-أمينو نفثالين (NH_2) $\xrightarrow{\text{1. HONO 2. } H_2O\text{, heat}}$ (OH) $\xrightarrow[5\,°C]{PhN_2^+Cl^-}$ (OH ، $N{=}NPh$) $\xrightarrow{\text{1. } Sn, H^+ \text{ 2. } OH^-}$ (OH ، NH_2) + $PhNH_2$

(جـ) (NH_2) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NH_2 ، NO_2 ، NO_2) $\xrightarrow{\text{1. HONO, 5 °C 2. } HPH_2O_2}$ (NO_2 ، NO_2)

(د) (NH_2) $\xrightarrow{Ac_2O}$ ($NHCOCH_3$) $\xrightarrow{HNO_3}$ ($NHCOCH_3$ ، NO_2) $\xrightarrow{\text{1. } Sn, HCl \text{ 2. } NaOH}$ (NH_2 ، NH_2)

(هـ) (NH_3^+ ، SO_3^-) $\xrightarrow{HNO_3}$ (NH_3^+ ، NO_2 ، SO_3^-) $\xrightarrow[\Delta]{50\%\ H_2SO_4}$ ($NH_3^+HSO_4^-$ ، NO_2) $\xrightarrow[0°]{HONO}$ ($N_2^+HSO_4^-$ ، NO_2) $\xrightarrow{NaNO_2}$ (NO_2 ، NO_2)

SO_3 – تشغيل موقع C^4

١ – تخليق هوارث النفثالين بأقفال الحلقة Haworth Synthesis of Naphthalenes by Ring Closure

(أ) مركبات النفثالين المستبدلة في موضع – بيتا

$AlCl_3$ ، $Zn/Hg, HCl$

(G=H *op* موجهة)

(R كبيرة ، Ar،OR،Cl)

أنهيدريد سكسنيك

HF ، $Zn/Hg, HCl$

حمض جاما – فنيل بيوتيريك

مشتق الفا – تترالون

2Se, 2S or Pd ، –4H

$+ 2H_2Se\ (2H_2S\ or\ 2H_2)$

مشتق تترالين

مستبدل – بيتا نفثالين

(ب) مركبات الفا – الكيل (أريل) نفثالين (G=H) ، وإلا حصلنا على المستبدلات – ١،٧ .

RMgX ، H^+ ، $-H_2O$ ، Se or S ، –2H

مشتق الفا – تترالون

(جـ) تفاعل جرينيارد مع استر الحمض الكيتوني (نحصل على مستبدلات ١،٦ – النفثالين)

+R'MgX ، $-H_2O$ ، 1. H_3O^+ 2. H_2/Pt

كيتواستر

3 steps

مستبدل ١،٦ – نفثالين

مسألة ٢٢ – ٢٧ استخدم طريقة هوارث لتحضير مشتقات النفثالين التالية من البنزين ، وأى كواشف اليفاتية أو غير عضوية : (أ) ٢ – أيسوبروبيل نفثالين ، (ب) ١ – أثيل نفثالين ، (جـ) ١ – مثيل – ٧ أثيل – نفثالين ، (د) ١،٦ – ثنائى أثيل نفثالين ، (هـ) ١ – مثيل – ٤ – أثيل – ٦ – ميثوكسى نفثالين . (SA ترمز إلى انهيدريد سكسنيك) .

* التفاعلات التى يتم فيها ادخال مستبدلات ، هى الموضحة فقط .

(أ) G مجموعة أيسوبروبيل (i—Pr) .

C_6H_6 —(i-PrCl / $AlCl_3$)→ i-Pr-بنزين —(SA / $AlCl_3$)→ i-Pr-C_6H_4-C(=O)-CH_2-CH_2-COOH (HOOC) —(4 steps)→ i-Pr-نفثالين

٢ – أيسوبروبيل نفثالين

(ب) G عبارة عن H

C_6H_6 —(1. SA/$AlCl_3$ 2. reduce 3. closure)→ الفا – تترالون —(EtMgX)→ (Et, OH) —(1. H_2SO_4 $(-H_2O)$ 2. S, heat)→ Et-نفثالين

الفا – تترالون

١ – اثيل نفثالين

(جـ) G عبارة عن مجموعة Et

C_6H_6 —(C_2H_5Cl / $AlCl_3$)→ C_6H_5Et —(1. SA/$AlCl_3$ 2. Zn/Hg, HCl)→ Et-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-COOH —(HF)→

Et-تترالون (O) —(1. MeMgX 2. H_3O^+ 3. S, Δ)→ Et, Me-نفثالين

١ – مثيل – ٧ – اثيل نفثالين

(د) G عبارة عن مجموعة Et

C_6H_5Et —(1. SA/$AlCl_3$ 2. MeOH, H_3O^+)→ Et-C_6H_4-C(=O)-CH_2-CH_2-COOMe —(1. EtMgX 2. H^+ $(-H_2O)$ 3. H_2/Pt)→

Et-C_6H_4-CH(Et)-CH_2-CH_2-COOH —(1. HF 2. Zn/Hg, H^+ 3. S (−4H))→ Et, Et-نفثالين

١،٦ – ثنائى اثيل نفثالين

(هـ) G عبارة عن مجموعة OCH_3 .

$$C_6H_6 \xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ H_2SO_4} C_6H_5SO_3^-Na^+ \xrightarrow[fuse]{NaOH} C_6H_5\overset{-}{O}\overset{+}{Na} \xrightarrow{CH_3I} C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[2.\ ROH,\ H^+]{1.\ SA/AlCl_3}$$

$$\xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ MeMgX} \quad \xrightarrow{H^+} \quad \xrightarrow[2.\ HF]{1.\ H_2/Pt} \quad \xrightarrow[3.\ S(-2H)]{1.\ EtMgX \quad 2.\ H_3O^+(-H_2O)}$$

١ — مثيل — ٤ — اثيل — ٦ — ميثوكسى نفثالين

مسألة ٢٢ — ٢٨ استنتج المركب الناتج فى تفاعل فريدل — كرافتس بين النفثالين وانهيدريد السكسنيك ، وكذلك المركب الأروماتى الذى يتكون عند استكمال تخليق هوارث .

$$\xrightarrow{AlCl_3} \quad \xrightarrow{1.\ reduction \quad 2.\ closure \quad 3.\ reduction \quad 4.\ dehydrogenation}$$

ألفا — أسيلة فينانثرين

مسألة ٢٢ — ٢٩ ماهو ناتج تفاعل فريدل — كرافتس بين البنزين وأنهيدريد فثاليك ؟ ماهو المركب الأروماتى الذى يتكون عند استكمال تخليق هوارث ؟

$$\xrightarrow{AlCl_3} \quad \xrightarrow[2.\ H_2SO_4]{1.\ Zn/Hg,\ HCl} \quad \xrightarrow[2.\ Pd]{1.\ Zn/Hg,\ HCl}$$

حمض أورثو — بنزويل بنزويك

انثرون انثراسين

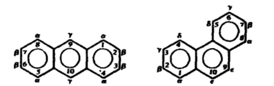
مسألة ٢٢ — ٣٠ لماذا تم هدرجة الحمض غير المشبع فى مسألة ٢٢ — ٢٧ (د) ، (هـ) ، قبل إقفال الحلقة ؟

* إذا تم إقفال الحلقة أولا ، فإن الناتج يكون توتومر كيتو لمركب ٤ — R — ١ — نافثول

الانثراسين والفينانثرين ANTHRACENE AND PHENANTHRENE

مسألة ٢٢ — ٣١ اذكر أسماء مشتقات أحادى البروم لكل من (أ) انثراسين ، (ب) فينانثرين .

* تحدد المواضع المختلفة بالأحرف الإغريقية وكذلك بالأرقام كما هو موضح .



(أ) توجد ثلاثة أيسومرات : ١ — برومو ، ٢ — برومو ، و ٩ — برومو انثراسين .

(ب) توجد خمسة أيسومرات : ١ — برومو — ، ٢ — برومو — ، ٣ — برومو ، ٤ — برومو ، و ٩ — برومو فينانثرين .

مسألة ٢٢ — ٣٢ ماهو مشتق الأنثراسين ، الذى يحضر بتفاعل ديلز — ألدر بين مول واحد من بارا — بنزوكوينون (مسألة ٢١—٣٠)، و ٢ مول من ١،٣ — بيوتادايين ؟ وضح خطوات التخليق .

٩،١٠ — ثنائى هيدروكسى انثراسين

مسألة ٢٢ — ٣٣ يتأكسد كل من الأنثراسين والفينانثرين $(Cr_2O_7^{2-}, H^+)$ إلى ٩،١٠ كوينونات ، كما أنها تختزل $(Na+ROH)$ إلى مشتقات ٩،١٠ — ثنائى هيدرو . اذكر أسماء وتراكيب هذه النواتج .

٩،١٠ — انثراكوينون

٩،١٠ — ثنائى هيدروانثراسين

٩،١٠ – فينانثر اكوينون ← ($Cr_2O_7^{2-}$, H^+) فينانثرين → (Na, ROH) ٩،١٠ – ثنائي هيدروفينانثرين

مسألة ٢٢ – ٣٤ فسر النشاط الزائد لذرات الكربون ، C^9،C^{10} في التفاعلات المذكورة في مسألة ٢٢ – ٣٣ .

* تؤدي هذه التفاعلات إلى ترك حلقتي بنزين لها طاقة رنين حوالي ٣٠٠ (٢ × ١٥٠) $kJ\ mol^{-1}$. ولو أن التفاعل حدث في إحدى الحلقات الطرفية ، لنتج عن ذلك مشتق لنفثالين تكون طاقة رنينه حوالي ٢٥٥ $kJ\ mol^{-1}$. وتعتبر مجموعتا فنيل أكثر ثباتاً من مجموعة نفثيل واحدة .

مسألة ٢٢ – ٣٥ عند درجات الحرارة المنخفضة ، يدخل كل من الأنثراسين والفينانثرين في تفاعلات إضافة مع البروم في مواضع C^9—C^{10} ، على حين يحدث الاستبدال مع البروم ، في درجات الحرارة العالية ، في موضع C^9 . اذكر ميكانيكية الإضافة والاستبدال في كل من الأنثراسين والفينانثرين .

* يهاجم أيون البروم Br^+ موضع C^9 ليعطي كربوكاتيون في موضع C^{10} ، وهو الوسيط الأكثر ثباتاً . وعند تكون هذا الكاتيون R^+ ، يتم الاحتفاظ بالسداسية الأروماتية aromatic sextet في كلا الحلقتين الأخريين . ويتكون ناتج الاستبدال عند إزالة بروتون من C^9 ، على حين تحدث الإضافة بهجوم النيوكليوفيل Br^- على ذرة الكربون C^{10} في الوسيط R^+ .

فينانثرين → (Br^+) كربوكاتيون → ($-H^+$, substitution) ٩ – بروموفينانثرين
كربوكاتيون → (Br^-, addition) ٩،١٠ – ثنائي برومو – ٩،١٠ ثنائي هيدروفينانثرين

انثراسين → (Br^+) كربوكاتيون → ($-H^+$, substitution) ٩ – بروموانثراسين
كربوكاتيون → (Br^-, addition) ٩،١٠ – ثنائي برومو – ٩،١٠ – ثنائي – هيدروانثراسين

مسألة ٢٢ – ٣٦ اذكر خطوات تخليق كل من : (أ) ٩ – مثيل انثراسين ، (ب) ٢ – أثيل انثراسين ، (جـ) ١، ٤ – ثنائي مثيل انثراسين ، (د) ٢،٩ – ثنائي مثيل انثراسين ، (هـ) ١ – أثيل فينانثرين ، (و) ٤ – أثيل – فينانثرين ، (ز) ٩ – أثيل فينانثرين .

* يتم استخدام SA رمزاً لأنهيدريد السكسينك ، PA رمزاً لأنهيدريد الفثاليك . وأفضل الطرق لتحضير مشتقات الأنثراسين تكون عن طريق تفاعل مستبدلات البنزين مع PA ، وتحضر مشتقات الفينانثرين . من مشتقات النفثالين و SA .

(أ)

PA $\xrightarrow{C_6H_6,\ AlCl_3}$ حمض أورثو بنزوايل بنزويك $\xrightarrow{Zn,\ OH^-}$ حمض أورثو بنزيل بنزويك $\xrightarrow{H_2SO_4}$

انثرون $\xrightarrow{CH_3MgX}$ $\xrightarrow{H^+,\ -H_2O}$ ٩ – مثيل انثراسين

(ب)

PA + C_6H_5Et $\xrightarrow{AlCl_3}$ $\xrightarrow{1.\ Zn/Hg,\ HCl;\ 2.\ HF}$

$\xrightarrow{1.\ Zn/Hg,\ HCl;\ 2.\ Pd(C)}$ ٢ – اثيل انثراسين

(جـ)

PA + بارا – زايلين $\xrightarrow{AlCl_3}$ $\xrightarrow{1.\ Zn/Hg,\ HCl;\ 2.\ HF;\ 3.\ Zn/Hg,\ HCl;\ 4.\ Pd}$ ١،٤ – ثنائي مثيل انثراسين

(د)

PA + $C_6H_5CH_3$ $\xrightarrow{1.\ AlCl_3;\ 2.\ Zn,\ OH^-;\ 3.\ HF}$ $\xrightarrow{1.\ CH_3MgX;\ 2.\ H^+(-H_2O)}$ ٢،٩ – ثنائي مثيل انثراسين

(هـ)

SA / $AlCl_3$ (CS_2) (α-acylation)

COOH

1. Zn/Hg, HCl 2. HF

1. EtMgX 2. H_2O

Et OH

H^+ / $-H_2O$

Et

Pd / $-H_2$

Et

١ – اثيل فينانثرين

(و)

SA/$AlCl_3$ ($PhNO_2$) (β-acylation)

HOOC

1. Zn/Hg, HCl 2. HF

EtMgX

Et HO

H^+ / $-H_2O$

Et

$-H_2$ / Pd, heat

Et

٤ – اثيل فينانثرين

(ز)

Et

SA/$AlCl_3$ (CS_2)

COOH

Et

1. Zn/Hg, HCl 2. HF 3. Zn/Hg, HCl 4. Pd, heat

Et

٩ – اثيل فينانثرين

٢٢ — ٤ موجز تفاعلات النفثالين

انظر شكل ٢٢ – ٢ ، ص ٤٨٢ .

مسائل اضافية

مسألة ٢٢ – ٣٧ اذكر تركيب كل من (أ) الفا ، الفا' – باى نفثيل ، (ب) ٢,٦ – نافثوكوينون (جـ) ٢ – سيكلوبروبيل نفثالين ، (د) ١,٢,٣,٤ – ثنائى – بنز انثر اسين .

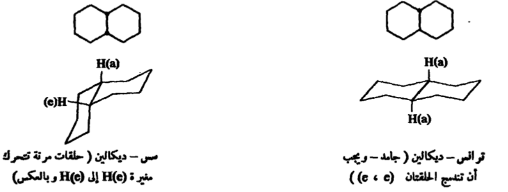
(ب) (أ)

CH—CH₂ ، CH₂ (جـ) (د)

مسبب السرطان

مسألة ٢٢ – ٣٨ مانوع الأيسومرية التى توجد فى الديكالين (ديكاهيدرونفثالين) ؟

• الأيسومرية الهندسية ، أو أيسومرية السس – ترانس ، ويرجع ذلك إلى الهيئات المحتملة التى قد تتخذها ذرات الهيدروجين المتصلة بذرات الكربون C^9 ، C^{10} والتى تشترك فيها الحلقتان ، وهما قد تكونان رأسيتين أو قد تكون واحدة استوائية والأخرى رأسية .



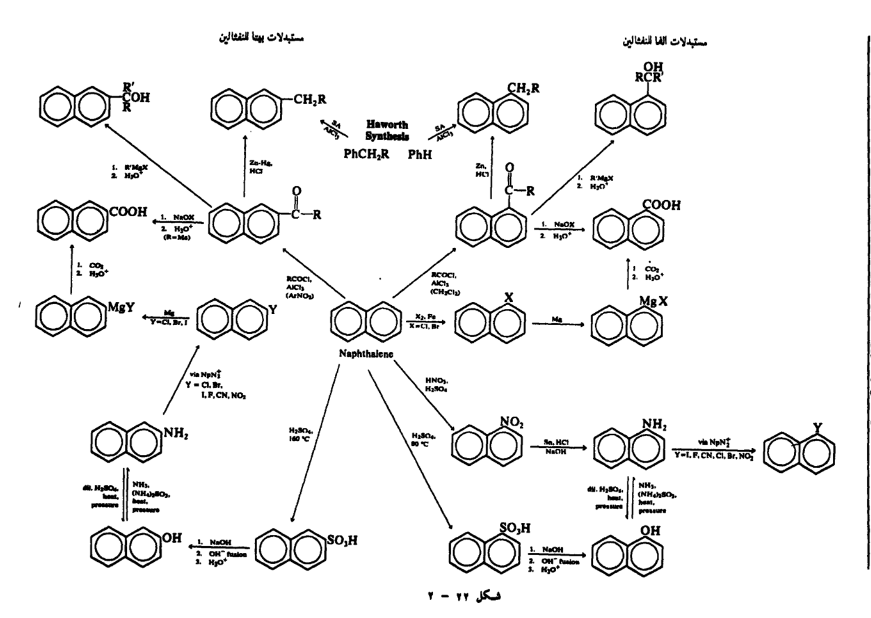
سس – ديكالين (حلقات مرنة تتحرك مغيرة $H(e)$ إلى $H(e)$ وبالعكس)

ترانس – ديكالين (جامد – ويجب أن تنسج الحلقتان (e ، e))

مسألة ٢٢ – ٣٩ ماهو ناتج إضافة ديلز – ألدر بين الأنثر اسين وأنهيدريد ماليك ؟

تحدث الإضافة عند المواضع الأكثر نشاطاً C^9،C^{10} (انظر مسألة ٢٢ – ٣٢) .

HC—C=O ، O ، HC—C=O → H—C ، HC ، C=O ، O


مستبدلات بيتا النفثالين
مستبدلات الفا النفثالين
Naphthalene
Haworth Synthesis
PhCH2R
PhH
SA, AlCl3
CH2R
COOH
MgX
MgY
NH2
OH
SO3H
NO2
X
Y
R'COH R
OH RCR'
C—R
via NpN2+
Y=I, F, CN, Cl, Br, NO2
Y = Cl, Br, I, F, CN, NO2
Sn, HCl
NaOH
Mg
Y=Cl, Br, I
Zn, HCl
Zn-Hg, HCl
RCOCl, AlCl3 (CH2Cl2)
RCOCl, AlCl3 (ArNO2)
X2, Fe
X=Cl, Br
HNO3, H2SO4
H2SO4, 80 °C
H2SO4, 160 °C
1. NaOX 2. H3O+
1. NaOX 2. H3O+ (R=Me)
1. R'MgX 2. H3O+
1. CO2 2. H3O+
1. NaOH 2. OH- fusion 3. H3O+
NH3, (NH4)2SO3, heat, pressure
dil. H2SO4, heat, pressure

شكل ٢٢ - ٢

مسألة ٢٢ — ٤٠ ماهي نواتج أكسدة كل من (أ) حمض ألفا — نافثويك ، (ب) ألفا — نافثول ؟

* (أ) حمض ١,٢,٣ — بنزين ثلاثي كربوكسليك ، (ب) حمض فثاليك (انظر مسألة ٢٢ — ١٤) .

مسألة ٢٢ — ٤١ ماهي المركبات التي تنتج عند معاملة أملاح الديازونيوم لبارا — طولويدين بمسحوق برونز النحاس ؟

* ٤,٤′ — ثنائي مثيل باي فنيل (تفاعل جاترمان) .

مسألة ٢٢ — ٤٢ ماهو المركب الابتدائي الذي يمكنك استخدامه في تفاعل أولمان لتحضير حمض ٤,٤′ — ثنائي نترو — باي فنيل — ٢,٢′ — ثنائي الكربوكسليك ؟

* حمض ٢ — يودو — ٥ — نتروبنزويك .

مسألة ٢٢ — ٤٣ اذكر الناتج الرئيسي في التفاعلات التالية (أ) تسخين كبريتات ألفا — نفثيل أمونيوم ، (ب) حمض ألفا نافثويك + HNO_3 .

* (أ) حمض نفثايونيك (حمض ٤ — أمينو — ١ — نفثالين سلفونيك) ، (ب) حمض ٥ — نترو — ١ — نافثويك .

مسألة ٢٢ — ٤٤ يعطي مركب (A) ، $C_{14}H_{14}$ ، بالأكسدة المعتدلة مركب $C_{14}H_{10}O_4$(B) ، الذي يعطي بالأكسدة القوية مركب (C) ، $C_9H_6O_6$ ، والذي يبلغ مكافؤه تعادله ٧٠ . اقترح تراكيب لكل من (A) ، (B) ، (C)

* (A) مركب باي فنيل يحتوي على مجموعتي مثيل متصلتين بنفس الحلقة . (B) حمض باي فنيل ثنائي الكربوكسليك تتصل فيه مجموعتا COOH بنفس الحلقة . (C) حمض بنزين ثلاثي الكربوكسليك .

مسألة ٢٢ — ٤٥ اذكر خطوات تحضير DDT ، $(p\text{-}ClC_6H_4)_2CHCCl_3$ ، من الكلورال (ثلاثي كلورو أسيتالدهيد) وكلورو بنزين في وجود حمض الكبريتيك .

*

$$Cl_3CCHO \xrightarrow{H_2SO_4} Cl_3C\overset{+}{C}H(OH) \xrightarrow{PhCl} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4CHOHCCl_3 \xrightarrow{H_2SO_4} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\overset{+}{C}HCCl_3 \xrightarrow{PhCl} DDT$$

الفصل الثالث والعشرون

المركبات الحلقية غير المتجانسة

Heterocylcic Compounds

٢٣ — ١ مقدمة والتسمية

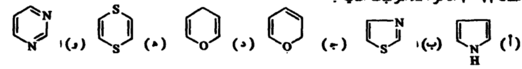
تحتوى المركبات الحلقية غير المتجانسة على ذرة مخالفة 'heteroatom' مثل الأكسجين O ، أو الكبريت S ، أو النتروجين N ، مكونة جزءاً من الحلقة الكربونية . وعندما يكون هناك أكثر من نوع واحد من الذرات المخالفة بالحلقة ، تعطى الذرة ذات أعلى عدد ذرى ، أقل الأرقام عند تسمية المركب .

ويجمع نظام تصنيف الحلقة بين (١) السابقة أوكزا oxa للأكسجين ، آزا aza للنتروجين ، وثيا thia للكبريت ، (٢) المقطع الذى يبين حجم الحلقة والتشبع وعدم التشبع . ويمكن تلخيص هذا النظام فى جدول ٢٣ — ١ .

جدول ٢٣ — ١ نظام تسمية الحلقات غير المتجانسة

حجم الحلقة	المقطع — مشبعة	المقطع — غير مشبعة
٣	إيران	إيرين irine
٤	إيتان	إيت
٥	أولان	أول
٦	إيكزان	إيكزين
٧	إيبان	إيبين
٨	أوكان	أوكين

مسألة ٢٣ — ١ اذكر أسماء المركبات التالية :



(أ) أزول (بيرول) ، (ب) ١،٣ – ثيازول ، (جـ) ٢ H – أوكزيرين ، (د) ٤ H – أوكزيرين (بيران) ، (هـ) ١،٤ – ثنائى ثياز يكزين ، (و) ١،٣ – ثنائى أزيكزين (بيريميدين) .

وتستخدم ٢ H – ، ٤ H – ، فى (جـ) وفى (د) لتمييز موضع الذرة المشبعة sp^3 . وتوضع الأسماء الشائعة بين أقواس .

مسألة ٢٣ — ٢ اذكر تراكيب كل من (أ) أوكزيران ، (ب) ١،٢ – أوكزازول ، (جـ) ١،٤ – ثنائى أزيكزين (بيرازين) ، (د) ١ – ثيا – ٤ – أوكزا – ٦ – أزوكين ، (هـ) ٢ H – ١،٢،٤ – ترايازول (و) آزيبان .

• (أ) $H_2C\!-\!CH_2$ (ب) (ج) (د) (هـ) (و)

مسألة ٢٣ – ٣ اكتب الصيغ التركيبية والأسماء المعتادة لكل من (أ) أزيتيائين – ٢ – أون azetiaine - 2 one (ب) أوكزولان – ٢ – أون ، (جـ) حمض أزيكزين – ٤ – كربوكسليك ، (د) أوكزول – ٢ – كربوكسالدهيد (٢ – فورميل أوكزول) .

• (أ) (ب) (جـ) (د)

بيتا – بروبيولاكتام   جاما – بيوتيرولاكتون   حمض أيسونيكوتينيك   فرفورال

٢٣ – ٢ المركبات الحلقية غير المتجانسة الأروماتية خماسية الحلقة فيوران (O) ، ثيوفين (S) ، وبيرول (N) .

مسألة ٢٣ – ٤ اذكر أسماء المركبات التالية ، مستخدماً (١) الأعداد ، (٢) الأحرف الإغريقية .

(أ) (ب) (جـ) (د)

• (أ) ٢ – مثيل ثيوفين (٢ – مثيل ثيول) أو الفا – مثيل ثيوفين ، (ب) (٢،٤ – ثنائي مثيل أوكزول) ٢،٥ – ثنائي مثيل فيوران (٢،٥ – ثنائي مثيل أوكزول) أو الفا ، الفا' – ثنائي مثيل فيوران ، (جـ) ٢،٤ ثنائي مثيل فيوران أو الفا ، بيتا ثنائي مثيل فيوران ، (د) حمض ١ – أثيل – ٥ – برومو – ٢ – بيرول كربوكسليك أو حمض ن – أثيل – الفا – برومو – الفا' – بيرول كربوكسليك (حمض ن – اثيل – ٢ – برومازول – ٥ – كربوكسليك) .

مسألة ٢٣ – ٥ اكتب تراكيب كل من (أ) ٢ – بنزويل ثيوفين ، (ب) حمض ٣ – فيوران سلفونيك ، (جـ) الفا ، بيتا' – ثنائي كلوروبيرول ، (د) ٤ – بروبيونيل – ١ – أوكزا – ٢،٣،٥ – ترايازول

(أ) (ب) (جـ) (د)

مسألة ٢٣ – ٦ كيف تفسر أروماتية كل من الفيوران والبيرول والثيوفين ، والتي تكون جزيئاتها مستوية ، وزوايا رباطاتها ١٢٠° .

انظر شكل ٢٣ – ١ . تستخدم ذرات الكربون الأربعة ، والذرة المخالفة Z الأوربتالات الذرية المهجنة sp^2 لتكوين روابط سيجما . ولكل ذرة كربون أوربتال p يحتوى على الكترون واحد ، والذرة المخالفة Z أوربتال p يحتوى على الكترونين . وتتوازى أوربتالات p الخمسة مع بعضهما ، وتتداخل جانبياً لتعطى نظام π حلقيا به ستة الكترونات p . وهذه المركبات أروماتية ، لأنها تحتوى على ستة الكترونات بما يتمشى مع قاعدة هوكل ٤ ن + ٢ ، وهى تمتد لتشمل الذرات المخالفة .

مسألة ٢٣ – ٧ كيف تفسر قيم عزم الازدواج التالية : فيوران ، ٠,٧ D (بعيداً عن الأكسجين) ؛ تتراهيدروفيوران ، ١,٧ D (تجاه الأكسجين) .

تتسبب السالبية الكبرى للأكسجين فى مركب تتراهيد روفيوران فى توجيه عزم الرابطة C—O نحو الأكسجين. أما فى الفيوران فتؤدى لامركزية زوج من الألكترونات من الأكسجين إلى جعل ذرات كربون الحلقة سالبة والأكسجين موجبة ؛ وبهذا يكون العزم بعيداً عن الأكسجين .

تتراهيدروفيوران فيوران

sp²-s σ bond

σ bond

π bond

شكل ٢٣ – ١

التحضير :

مسألة ٢٣ – ٨ تحضر مركبات البيرول والفيوران والثيوفين ، بتسخين مركبات ١,٤ – ثنائى الكربونيل مع $(NH_4)_2CO_3$ ، P_2O_5 ، P_2S_5 على الترتيب . ماهو المركب الكربونيل المستخدم فى تحضير (أ) ٣,٤ – ثنائى مثيل فيوران ، (ب) ٢,٥ – ثنائى مثيل ثيوفين ، (جـ) ٢,٣ – ثنائى مثيل بيرول ؟

ذرات كربون مجموعات الكربونيل ، تصبح ذرات كربون الفا فى المركب الحلقى غير المتجانس .

(أ)

$\xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5}$

٢,٣ – ثنائى مثيل بيوتان دايال   داين دايول   ٣,٤ – ثنائى مثيل فيوران

(ب) أسيتونيل أسيتون $\xrightarrow{P_2S_5}$ ٢,٥ — ثنائى مثيل ثيوفين

(ج) ٣ — مثيل — ١,٤ — أوكسوبنتانال $\xrightarrow{(NH_4)_2CO_3}$ ٢,٣ — ثنائى مثيل بيرول

مسألة ٢٣ — ٩ كيف تحضر البيرول من انهيدريد السكسنيك

انهيدريد سكسينك $\xrightarrow[-H_2O]{+NH_3}$ سكسينيميد $\rightleftharpoons$ ٢,٥ — ثنائى هيدروكسى بيرول $\xrightarrow[red.]{Zn}$ Pyrrole

الخواص الكيميائية :

مسألة ٢٣ — ١٠ (أ) على ضوء الثبات النسبى للوسيط ، فسر السبب فى مهاجمة الألكتروفيل (E^+) لموضع الألفا بدلا من موضع البيتا ، فى كل من البيرول والفيوران والثيوفين (ب) لماذا كانت هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة أكثر نشاطاً تجاه هجوم E^+ من البنزين ؟

• (أ) كل من الحالة الانتقالية والوسيط R^+ المتكون بواسطة هجوم — الفا ، عبارة عن هجين من ثلاثة من تراكيب الرنين التى تكون طاقتها أقل ؛ أما الوسيط المتكون بواسطة هجوم — بيتا ، فهو أقل ثباتاً وطاقته أعلى لأنه عبارة عن هجين من اثنين من تراكيب الرنين . I ، II كذلك عبارة عن كربو كاتيونات اليلية أكثر ثباتاً . V ليس أليلياً .

هجوم عند الفا — هجوم عند بيتا

ناتج ثانوى $\xleftarrow{-H^+}$ III $\longleftrightarrow$ II $\longleftrightarrow$ I (أكثر ثباتاً) — V $\longleftrightarrow$ IV (أقل ثباتاً) $\xrightarrow{-H^+}$ ناتج رئيسى

(ب) يعزى هذا إلى تركيب الرنين III ، وفيه تكون Z موجبة الشحنة ،ويكون لجميع ذرات الحلقة ثمانيات من الألكترونات . ويكون نشاط هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة مشابهاً لنشاط $PhNH_2$ ،PhOH .

مسألة ٢٣ — ١١ فسر السبب فى أن البيرول ليس قاعدياً .

• ينتشر زوج الألكترونات غير المرتبطة الموجود على النتروجين مكونا سداسية أروماتية aromatic sextet وعند إضافة حمض إلى النتروجين فإنه قد يمنع هذا الانتشار ، ويقضى على الأروماتية .

مسألة ٢٣ – ١٢ اذكر نوع التفاعل ، ثم اذكر تركيب واسم النواتج المتكونة من : (أ) فرفورال وهيدروكسيد البوتاسيوم المائي المركز ؛ (ب) فيوران مع (i) $CH_3CO\text{-}ONO_2$ (نترات الأسيتيل) ، (ii) $(CH_3CO)_2O$ ، BF_3 ثم الماء (iii) $HgCl_2$، CH_3COONa ثم I_2 ؛ (جـ) بيرول مع (i) SO_3 والبيريدين ، (ii) $CHCl_3$، KOH ، (iii) $PhN_2^+Cl^-$ ، (iv) Br_2، C_2H_5OH ؛ (د) ثيوفين مع (i) H_2SO_4 ، (ii) CH_3COONO_2 : $(CH_3CO)_2O$ ، (iii) Br_2 فى البنزين .

(أ) تفاعل كانيزارو :

CH_2OH — كحول فرفوريل

COO^-K^+ — فيورات البوتاسيوم

(ب) (i) النيترة ، ٢ – نتروفيوران

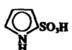
NO_2

(ii) الأستلة ؛ ٢ – أسيتيل فيوران

$COCH_3$

(iii) الزئبقة ، ٢ – فيوران كلوريد الزئبقيك ، ثم استبدل HgCl لتكوين ٢ – يودو فيوران

(جـ) (i) السلفنة ؛ حمض ٢ – بيرول سلفونيك .



(استخدام H_2SO_4 وحده يؤدى إلى كسر الحلقة) . (ii) إدخال مجموعة الفورميل لرايمر – تيمان ؛ ٢ – بيرول كربوكسالدهيد (٢ – فورميل بيرول) .

CH=O

(iii) الازدواج ؛ ٢ – فنيل آزوبيرول



(iv) البرومة ؛ ٢,٣,٤,٥ – رباعى برومويبرول

(د) (i) السلفنة ؛ حمض ثيوفين – ٢ – سلفونيك



(ii) النيترة ، ٢ – نتروثيوفين

NO_2 / S

(iii) البرومة ؛ ٢,٥ – ثنائى برومو ثيوفين . (الثيوفين أقل نشاطاً من كل من البيرول والفيوران) .

مسألة ٢٣ – ١٣ اكتب تراكيب نواتج النيترة الأحادية للمركبات التالية ، ثم فسر تكونها : (أ) ٣ – نتروبيرول ، (ب) ٣ – ميثوكسى ثيوفين ، (جـ) ٢ – اسيتيل ثيوفين ، (د) ٥ – مثيل – ٢ – ميثوكسى ثيوفين ، (هـ) حمض ٥ – مثيل فيوران – ٢ – كربوكسليك .

* (أ) النيترة عند C^5 لتعطى ٢,٤ – ثنائى نتروبيرول . وبعد النيترة ، تصبح C^5 هى C^2 وكذلك تصبح C^3 هى C^4 . والنيترة عند C^2 قد تكون وسيطاً به شحنة موجبة على C^3 ، التى ترتبط بها مجموعة NO_2— الجاذبة للألكترونات .

(أ) [NO_2 , H , NO_2 , N , H]

(ب) OCH_3 , NO_2 , S
٢ – نترو – ٣ – ميثوكسى ثيوفين
(الفا وأورثو لمجموعة OCH_3)

(جـ) O_2N , $COCH_3$, S
٢ – أسيتيل –٥ – نتروثيوفين
(هجوم الفا)

(د) NO_2 , H_3C , OCH_3 , S
٢ – أيثوكسى – ٣ – نترو – ٥ – مثيل ثيوفين
(اورثو لمجموعة OCH_3 وهى أكثر تنشيطاً من CH_3)

(هـ) H_3C , COOH , O $\xrightarrow{\overset{+}{N}O_2}$ [H_3C , O , C=O , O—H , NO_2] $\xrightarrow[-H^+]{-CO_2}$ H_3C , O , NO_2
٢ – نترو ٥ – مثيل فيوران

هجوم NO_2^+ يحدث عند C^2 ، ثم يليه إزالة CO_2، H^+ .

مسألة ٢٣ – ١٤ اذكر أسماء النواتج المتكونة عند الهدرجة الحفزية لكل من (أ) فيوران ، (ب) بيرول .

* (أ) O (تتراهيدروفيوران ، أوكزا سيكلوبنتان ، أوكزولان) .

(ب) N , H (بيروليدين ، آزا سيكلوبنتان ، آزوليدين) .

مسألة ٢٣ – ١٥ اذكر ناتج ديلز – الدر من تفاعل الفيوران مع انهيدريد ماليك .

* الفيوران هو أقل المركبات أروماتية من بين المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقة ، وهو يسلك مثل الداين تجاه الداينوفيلات القوية .

$$\text{furan} + \text{maleic anhydride} \longrightarrow \text{adduct}$$

فيوران — أنهيدريد ماليك

مسألة ٢٣ – ١٦ عين تركيب المركبات من (A) إلى (D) .

$$CH_3COOC_2H_5 + (A) \xrightarrow{NaOEt} C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[I_2]{NaOEt} (B) \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ dil.\ NaOH} (C) \xrightarrow{P_2O_5} (D)$$

(A) PhCOOEt

(B) $C_6H_5COCHCOOC_2H_5$ / $C_6H_5COCHCOOC_2H_5$ (via $C_6H_5COCH(I)COOC_2H_5$)

(C) $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$

(D) 2,5-diphenylfuran (via the dienol $C_6H_5-C(OH)=CH-CH=C(OH)-C_6H_5$)

مسألة ٢٣ – ١٧ استخدم مايلزم من الكواشف غير العضوية لتحضير (أ) ألفا ، ألفا' – ثنائي مثيل ثيوفين من $CH_3COOC_2H_5$ ،
(ب) فنيل ٢ – ثيينايل كيتون من $PhCOOH$ ، $OHCCH_2CH_2CHO$

(أ)

$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOEt} CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[I_2]{NaOEt} CH_3CO-CH(COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)COCH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ dil.\ OH^-}$$

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{P_2S_5} \text{2,5-dimethylthiophene}$$

(ب)

$$PhCOOH \xrightarrow{PCl_3} PhCOCl$$

$$OHC-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{P_2S_5} \text{thiophene}$$

$$PhCOCl + \text{thiophene} \xrightarrow{SnCl_4} \text{2-thienyl}-CO-Ph$$

مسألة ٢٣ – ١٨ اذكر نواتج تفاعل البيرول مع (أ) I_2 في محلول KI المائي ، (ب) $CH_3CN+HCl$ متبوعة بالتحلل المائي ،
(جـ) CH_3MgI .

(أ) ٢،٣،٤،٥ – رباعي يودوبيرول . (ب) ألفا – أسيتيل بيرول (انظر مسألة ٢١ – ٢٠ (جـ)) .

(جـ)

$$\underset{A_1}{\text{pyrrole (N–H)}} + \underset{B_2}{H_3C^{-}\overset{+}{Mg}I} \longrightarrow \underset{B_1}{\text{pyrrolide}^{-}}\ \overset{+}{Mg}I + \underset{A_2}{H_3C{:}H}$$

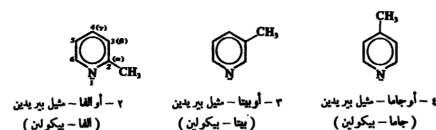
A_1 (حمض أقوى) ، B_2 (قاعدة أقوى) ، B_1 (قاعدة أضعف) ، A_2 (حمض أضعف)

٢٣ — ٣ المركبات الحلقية غير المتجانسة سداسية الحلقة

المركبات التي بها ذرة مخالفة واحدة . البيريدين :

مسألة ٢٣ — ١٩ اكتب الصيغ التركيبية لأيسومرات مثيل بيريدين ، ثم اذكر أسماءها .

* توجد ثلاثة أيسومرات .



٤ — أوجاما — مثيل بيريدين (جاما — بيكولين)   ٣ — أوبيتا — مثيل بيريدين (بيتا — بيكولين)   ٢ — أو ألفا — مثيل بيريدين (ألفا — بيكولين)

مسألة ٢٣ — ٢٠ (أ) كيف تفسر أروماتية البيريدين . وهو تركيب مستوى زوايا روابطه ١٢٠° . (ب) هل البيريدين قاعدى ؟ فسر ذلك . (ج) فسر السبب فى أن البيبريدين (آزا سيكلوهكسان) أكثر قاعدية من البيريدين .

* (أ) البيريدين (آزابنزين) هو قرين البنزين المحتوى على النتروجين، ولكليهما نفس الصورة الأوربتالية ، (شكل ١٠ — ١ ، ١٠ — ٢) . وتوفر الروابط الثنائية الثلاث ستة الكترونات p لتكوين نظام π لامركزى . تمشياً مع قاعدة هوكل .

(ب) نعم . والبيريدين ، بخلاف البيرول ، لايحتاج إلى زوج الألكترونات غير المرتبطة لذرة النتروجين ، فى تكوين السداسية الأروماتية . ويبقى هذا الزوج من الألكترونات متاحاً للارتباط مع الأحماض .

(ج)

بيريدين: تهجين sp^2 (زيادة فى صفة s)   بيبريدين: تهجين sp^3 (قلة فى صفة s)

وكلما قلت صفة s فى الأوربتال المحتوى على زوج الألكترونات غير المرتبطة ، زادت قاعدية هذا الموقع .

مسألة ٢٣ — ٢١ اشرح السبب فى أن البيريدين (أ) يدخل فى استبدال الكتروفيل عند موضع بيتا ، (ب) أقل نشاطاً من البنزين .

* (أ) أيونات R^+ الناتجة عن هجوم E^+ عند مواضع ألفا — أو جاما — فى البيريدين تمثل بتراكيب الرنين (I، IV) وفيها تحمل ذرة النتروجين شحنة موجبة ، وبها ستة ألكترونات . وهذه التراكيب عالية الطاقة .

هجوم ألفا: I ⟷ II ⟷ III   هجوم جاما: IV ⟷ V ⟷ VI

وعند حدوث هجوم — بيتا ، تتوزع الشحنة الموجبة للوسيط على ذرات الكربون فقط . والشحنة الموجبة على ذرة كربون بها ستة الكترونات ، لاتشبه فى عدم ثباتها الشحنة الموجبة على ذرة النتروجين ذات الألكترونات الستة وذلك لأن ذرة النتروجين أكثر سالبية من ذرة الكربون ويعطى استبدال — بيتا الألكتروفيل وسيطاً أكثر ثباتاً .

هجوم – بيتا

(ب) يقوم النتروجين بسحب الألكترونات بالإزاحة التأثيرية مما يقلل من ثبات تركيبات R^+ الوسيطة ، المتكونة من البيريدين .

مسألة ٢٣ – ٢٢ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء النواتج المتكونة عند تفاعل البيريدين مع (أ) البروم عند ٣٠٠°م ؛ (ب) H_2SO_4، KNO_3 . عند ٣٠٠°م ثم KOH ؛ (جـ) H_2SO_4 عند ٣٥٠°م ؛ (د) $AlCl_3/CH_3COCl$

• (أ) ٣،٥ – ثنائى بروموبيريدين ، ٣ – بروموبيريدين (ب) ، ٣ – نتروبيريدين (KOH تعادل الملح المتكون)

(جـ) حمض ٣ – بيريدين سلفونيك (أيون ثنائى القطب)

(د) لايحدث تفاعل . ونشاط البيريدين القليل يجعله لايدخل فى أسيلة فريدل – كرافتس

مسألة ٢٣ – ٢٣ قارن ثم فسر الفرق فى النشاط بين كل من البيريدين والبيرول ، تجاه الاستبدال الألكتروفيلى .

• البيرول أكثر نشاطاً من البيريدين لأن وسيطه يكون أكثر ثباتاً . ويحتوى الوسيط فى كلا الحالتين على ذرة نتروجين موجبة الشحنة . ومع ذلك ، يعتبر وسيط البيرول ثابتاً نسبياً ، لأن كل ذرة تكون لها ثمانية كاملة ، على حين يعتبر وسيط البيريدين قليل الثبات جداً ، لأن ذرة النتروجين فيه لايحيط بها إلا ستة الكترونات فقط .

مسألة ٢٣ – ٢٤ إذا كانت أكسدة الحلقة الأروماتية عبارة عن هجوم الكتروفيلى ، فما هو الناتج المتوقع عند أكسدة الفا – فنيل بيريدين ؟

• حلقة البيريدين أقل نشاطاً ، وتتأكسد حلقة البنزين إلى حمض الفا – بيكولينيك (α—NC_5H_4COOH) .

مسألة ٢٣ – ٢٥ ماهو الناتج المتكون عند نيترة ٢ – أمينوبيريدين ، وماهى الظروف المستخدمة فى التفاعل ؟

• الناتج هو ٢ – أمينو–٥ – نتروبيريدين ، لأن الاستبدال يحدث أساساً عند موضع بيتا ، وهو أقل إعاقة فراغياً كما أنه بارا بالنسبة لمجموعة NH_2 . وظروف التفاعل هنا أكثر اعتدالا من مثيلتها فى حالة البيريدين لأن مجموعة NH_2 مجموعة منشطة .

مسألة ٢٣ – ٢٦ اشرح السبب فيما يلى (أ) يعطى البيريدين ، $NaNH_2$ الفا – أمينوبيريدين ، (ب) يعطى ٤ – كلوروبيريدين ، NaOMe ٤ – ميثوكسى بيريدين ، (جـ) لايتفاعل ٣ – كلورو بيريدين ، NaOMe .

* تسهل ذرة النتروجين الساحبة للألكترونات ، الهجوم بواسطة النيوكليوفيلات القوية فى مواضع الفا ، وجاما . ويتم تثبيت الكربانيون الوسيط بانتشار الشحنة السالبة إلى ذرة النتروجين سالبة الكهربية . ويتحول الكربانيون الوسيط بسرعة إلى الحلقة الأروماتية الثابتة عن طريق التخلص من H^- فى (أ) أو : Cl^-: فى (ب)

(أ) بيريدين $\xrightarrow[\text{heat}]{Na^+NH_2^-}$ [وسيط: NH_2 و H على C-2، $\bar{N}$، Na^+] $\longrightarrow$ ٢-أمينوبيريدين ($-NH_2$) $+ Na^+:H^-$

(ب) ٤-كلوروبيريدين $\xrightarrow{OMe^-}$ [وسيط: MeO و Cl على C-4، $\bar{N}$] $\longrightarrow$ ٤-ميثوكسي بيريدين (OMe) $+ Cl^-$

(جـ) لايعطى هجوم بيتا النيوكليوفيلى وسيطاً به شحنة سالبة على ذرة النتروجين

٣-كلوروبيريدين $+ OMe^- \nrightarrow$ [Cl, OMe] $\longleftrightarrow$ [Cl, OMe] $\longleftrightarrow$ [Cl, OMe]

مسألة ٢٣ – ٢٧ اذكر النواتج المتكونة عند تفاعل البيريدين مع (أ) BMe_3 ، (ب) H_2SO_4 ، (جـ) EtI (د) *t*-BuBr .

(هـ) حمض فوق بنزويك $PhC(=O)—OOH$

* بيريدين أمين ٣ موذجى . (أ) $C_5H_5\overset{+}{N}—\bar{B}Me_3$ ؛ (ب) $(C_5H_5NH)_2^+SO_4^{2-}$ -

(جـ) $[C_5H_5N^+—Et]I^-$ ، يوديد ن – أثيل بيريدينيوم ؛ (د) $C_5H_5NH^+Br^-$ + كبريتات البيريدينيوم ؛ $Me_2C{=}CHMe$ (يدخل الهاليد ٣° فى تفاعل إزالة بدلا من استبدال S_N2) ؛

(هـ) أكسيد – ن – بيريدين [$C_5H_5\overset{+}{N}—O^-$]

مسألة ٢٣ – ٢٨ فسر ترتيب النشاطات التالية :

(أ) تجاه H_3O^+ : ٢,٦ – ثنائى مثيل بيريدين (٢,٦ – ليوتيدين) > بيريدين

(ب) تجاه حمض لويس BMe_3: بيريدين > ٢,٦ – ليوتيدين .

•(أ) مجموعات الألكيل مانحة للألكترونات بالإزاحة ، وهى تقوى القاعدة . (ب) BMe_3 أكبر حجما من H_3O^+ . وتقوم مجموعات المثيل المرتبطة بذرق الكربون C^2،C^6 والمحيطة بذرة النتروجين بإعاقة اقتراب BMe_3 ، مما يجعل ٢,٦ – ليوتيدين أقل نشاطاً من البيريدين . ويعتبر هذا مثالا لتوتر الجبهة F-strain (Front strain)

مسألة ٢٣ – ٢٩ قارن بين النواتج المتكونة عند نيترة البيريدين وأكسيد – ن – بيريدين ، ثم فسر تكون كل منها .

تتم نيترة البيريدين ، تحت الظروف المشددة ، فى موضع بيتا فقط (انظر مسألة ٢٣ — ٢٢ (ب)) . وتتم نيترة أكسيد — ن — بيريدين بسهولة فى موضع جاما ، ويكون الوسيط الناتج عن هذا الهجوم ثابت جداً ، لأن جميع الذرات تكون محاطة بثمانيات من الألكترونات . ويسلك ن — أكسيد مسلك أيون الفينوكسيد $C_6H_5O^-$ (ص ٤٥٣) .

وسيط

٤ — نترو — ن — أكسيد البيريدين

مسألة ٢٣ — ٣٠ يتحول ن — أكسيد البيريدين إلى البيريدين بواسطة PCl_3 أو بواسطة الزنك وحمض . استخدم هذا التفاعل لتحضير ٤ — برومو بيريدين من البيريدين .

$\xrightarrow{ArCO_3H}$ $\xrightarrow{Br_2}$ $\xrightarrow[\text{or Zn, H}^+]{PCl_3}$

بيريدين ن — أكسيد بيريدين ٤ — برموبيريدين ن — أكسيد ٤ — برومو بيريدين

مسألة ٢٣ — ٣١ كيف تعلل أن مجموعات المثيل فى كل من الفا — وجاما — بيكولين (مثيل بيريدين) ، أكثر حمضية من مجموعة المثيل فى الطولوين ؟

• تتفاعل البيكولينات مع القواعد القوية لتعطى أنيونات مثبتة بالرنين ، بها شحنة سالبة على ذرة النتروجين .

$+ B:^- \longrightarrow B:H +$ $\longleftrightarrow$

جاما بيكولين (حمض ١) (قاعدة٢)(حمض٢) أنيون (قاعدة١)

$+ B:^- \longrightarrow B:H +$ $\longleftrightarrow$

الفا — بيكولين (حمض١) (قاعدة٢) (حمض٢) أنيون (قاعدة١)

مسألة ٢٣ — ٣٢ اذكر النواتج المتكونة عند تفاعل جاما — بيكولين مع C_6H_5Li ثم مع (أ) CO_2 ثم H_3O^+ ؛ (ب) C_6H_5CHO ثم H_3O^+ .

$$C_6H_5^-Li^+ + \text{(4-methylpyridine, } CH_3\text{)} \longrightarrow C_6H_6 + Li^+\left[\bar{C}H_2\text{-pyridine} \longleftrightarrow CH_2\text{=pyridine anion}\right] \xrightarrow{(1)} CH_2COOH\text{-pyridine}$$

حمض ٤ – بيريديل أسيتيك

$$\xrightarrow{(2)} CH{=}CHC_6H_5\text{-pyridine}$$

٤ – ستلبازول

مسألة ٢٢ – ٢٣ كيف تحضر من مركبات البيكولين (أ) الفيتامين نياسين (حمض ٣ – بيريدين كربوكسليك) . (ب) العقار المضاد الدرن أيسونيازيد (هيدرازيد حمض ٤ – بيريدين كربوكسليك) ؟

(أ)

$$\text{3-}CH_3\text{-pyridine} \xrightarrow{KMnO_4} \text{3-}COOH\text{-pyridine}$$

٣ – بيكولين ← نياسين

(ب)

$$\text{4-}CH_3\text{-pyridine} \xrightarrow{KMnO_4} \text{4-}COOH\text{-pyridine} \xrightarrow[2.\ H_2NNH_2]{1.\ SOCl_2} \text{4-}CONHNH_2\text{-pyridine}$$

٤ – بيكولين ← حمض ٤ – بيريدين كربوكسليك ← أيسونيازيد (هيدرازيد حمض ٤ – بيريدين كربوكسليك) .

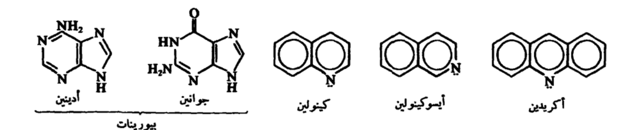
المركبات التي بها ذرتان مخالفتان . البيريميدين (مسألة ٢٣ – ١ (و)) .

توجد ثلاثة بيريميدينات ضمن مكونات الأحماض النووية . وتوجد في صورها الكيتونية الأكثر ثباتاً ، وهي سايتوزين ويوراسيل وثايمين :

ثايمين	يوراسيل	سايتوزين
5-H_3C، 4-O، 3-NH، 2-O، 1-NH	4-O، 3-NH، 2-O، 1-NH	4-NH_2، 3-N، 2-O، 1-NH

٢٣ ـ ٤ الأنظمة مكثفة الحلقات

يحتوى كثير من المركبات الحلقية غير المتجانسة ، ذات الأهمية البيولوجية ، على أنظمة حلقية مندمجة 'fused' (مكثفة) . وتوجد الحلقات المكثفة أدينين ، وجوانين فى الحمض النووى DNA (مع السايتوزين ، و ٥ ـ مثيل سايتوزين ، والثايمين) ، وكذلك فى الحمض النووى RNA (مع السايتوزين ، واليوراسيل) .



الكينولين (٢،٣ ـ بنزوبيريدين ، ١ ـ آزا نفثالين) .

مسألة ٢٣ ـ ٣٤ ما هو الحمض ثنائى الكربوكسيل الذى يتكون عند أكسدة الكينولين ؟

* حلقة البيريدين أكثر ثباتاً

$$\text{كينولين} \xrightarrow{KMnO_4} \text{حمض كينولينيك}$$

١ ـ تخليق سكراوب Skraup Synthesis

خطوات تفاعل الأنيلين والجليسرول والنتروبنزين هى :

(أ) نزع الماء من الجليسرول ليعطى الأكرولين (بروبينال) .

$$\underset{\text{جليسرول}}{H_2COHCHOHCH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{أكرولين}}{H_2C{=}CHCHO} + 2H_2O$$

(ب) إضافة من نوع ـ مايكل (ص ٣٢٩) .

(ج) إقفال الحلقة بهجوم ذرة الكربون الألكتروفيلية لمجموعة الكربونيل على الحلقة الأروماتية فى موضع أورثو بالنسبة لمجموعة NH— المانحة للألكترونات . ويتم نزع الماء من الكحول ٢° المتكون بواسطة الحمض القوى ليعطى ١،٢ ـ ثنائى هيدروكينولين .

٢,١ – ثنائى هيدروكينولين

كينولين

(د) يقوم النتروبنزين بأكسدة ثنائى هيدروكينولين إلى المركب الأروماتى كينولين ، ويختزل النتروبنزين إلى الأنيلين الذى يتفاعل مع مزيد من الأكرولين . ويتم تهدئة هذا التفاعل الذى كثيراً ما يكون عنيفاً ، بإضافة كبريتات الحديدوز .

مسألة ٢٣ – ٣٥ أذكر ناتج سكراوب من (أ) بارا – نترو أنيلين وكروتونالدهيد (ترانس – $CH_3CH=CHCHO$) ، (ب) ٣ – برومو – ٤ – أمينو طولوين والجليسرول ، (جـ) ١ – أمينو نفثالين والجليسرول .

(أ)*

٢ – مثيل – ٦ – نتروكينولين

(ب)

٦ – مثيل – ٨ – برومو كينولين

(جـ)

٨,٧ – بنزوكينولين

مسألة ٢٣ – ٣٦ أذكر الاسم والصيغة التركيبية لناتج تفاعل سكرواب بين الجليسرول وكل من (أ) أورثو – فنيلين ثنائى الأمين ، (ب) ميتا – فنيلين ثنائى الأمين .

٤،٥ – ثنائي آزافنانثرين
(أ)

١،٨ – ثنائي آزانثراسين + ١،٥ – ثنائي آزافنانثرين
(ب)

(الحلقات ذات الخطوط السوداء الثقيلة مصدرها مركبات ثنائي أمينو بنزين) .

مسألة ٢٣ – ٣٧ مبتدئاً بالبنزين أو الأنيلين وأي كواشف غير عضوية أو اليفاتية ، اذكر تخليقاً لكل من (أ) ٨ – أثيل كينولين ، (ب) ٦ – برومو كينولين .

* (أ) بنزين $\xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl}$ إيثيل بنزين $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ C_2H_5، NO_2 (+ أيسومر البارا) $\xrightarrow{H_2/Ni}$ C_2H_5، NH_2 $\xrightarrow[glycerol]{Skraup}$ ٨ – أثيل كينولين (C_2H_5، N)

(ب) أنيلين (NH_2) $\xrightarrow{Ac_2O}$ $NHAc$ $\xrightarrow{Br_2}$ Br، $NHAc$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ Br، NH_2 $\xrightarrow[glycerol]{Skraup}$ ٦ – برومو كينولين (Br، N)

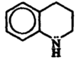
٢ – الخواص :

مسألة ٢٣ – ٣٨ اذكر النواتج المتوقعة من (أ) البرومة الأحادية للكينولين ، (ب) الاختزال الحفزي للكينولين بواسطة ٢ مول من الهيدروجين .

* (أ) تتعرض مجموعة الفنيل الأكثر نشاطاً لهجوم E^+ في موضع – الفا ، معطية

٨ – برومو كينولين and ٥ – برومو كينولين

(ب) يسهل اختزال حلقة البيريدين الأكثر نقصاً في الألكترونات .



١،٢،٣،٤ – رباعي هيدروكينولين

مسألة ٢٣ – ٣٩ اذكر تركيب نواتج تفاعل الكينولين مع (أ) HNO_3، H_2SO_4 ؛ (ب) $NaNH_2$ ؛ (جـ) $PhLi$.

* (أ) ٥ – نترو ، ٨ – نتروكينولين ، (ب) ٢ – أمينو ، ٤ – أمينو كينولين (يدخل الكينولين مثل البيريدين ، في استبدال نيوكليوفيل في موضعي ٢ ، ٤) ؛ (جـ) ٢ – فنيل كينولين .

مسائل إضافية

مسألة ٢٣ — ٤٠ أذكر الأسماء النظامية لكل من :

(أ) 4-phenyl-1,2-oxazole (C_6H_5) (ب) Br, HOOC, CH_3 triazine (جـ) H_3C, CH_3 thiazole (د) thiadiazole (هـ) indole

(أ) ٤ — فنيل — ١،٢ — أوكزازول ، (ب) حمض ٣ — مثيل — ٥ — برومو — ١،٢،٤ — ترايازين — ٦ — كربوكسليك ، (جـ) ٢،٤ — ثنائى مثيل — ١،٣ — ثيازول ، (د) ١،٢،٣،٤ — ثياترايازول ، (هـ) ٢،٣ — بنزازول (أندول) .

مسألة ٢٣ — ٤١ أذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) كينولين — ٥،٨ — كوينون ، (ب) ١ — مثيل — ٢ — (٣ — بيريديل) بيروليدين (نيكوتين) ، (جـ) ن — مثيل — ٤ — فنيل — ٤ — كربثوكسى بيريدين (ديميرول) .

•

(أ) quinoline-5,8-quinone (ب) nicotine: N, N–CH_3 (جـ) H_5C_6, $COOC_2H$, N–CH_3

مسألة ٢٣ — ٤٢ ما هو عدد مركبات ثيوفنيل — ثيوفين (باى ثيينايل) المحتملة

٢،٢ — باى ثيينايل   ٢،٣ — باى ثيينايل   ٣،٣ — باى ثيينايل

مسألة ٢٣ — ٤٣ اشرح التفاعلات المستخدمة فى تحضير كل من سداسى المثيلين رباعى الأمين وحمض أديبيك من رباعى هيدروفيوران (المستخدمة فى تحضير نايلون ٦٦) .

•

$$\text{THF} \xrightarrow[\Delta]{HCl} Cl(CH_2)_4Cl \xrightarrow{KCN} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_2/Ni} H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$$

$$NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_3O^+} HOOC(CH_2)_4COOH$$

رباعى هيدروفيوران   ١،٤ — ثنائى كلورو بيوتان   أديبونتريل   سداسى مثيلين رباعى الأمين   حمض أديبيك

مسألة ٢٣ — ٤٤ ما هو المركب الحلقى غير المتجانس الذى يتكون عند معاملة حمض دلتا — برومو كبرويك بقاعدة معتدلة مثل $NaHCO_3$

$$H_2C(CH_2)C(=O)OH,\ H_2C\text{–}CH(Br)CH_3 \xrightarrow{HCO_3^-} H_2CO_3 + \text{–}C(=O)O^-Na^+ \longrightarrow \text{lactone} + Na^+Br^-$$

حمض دلتا — برومو كبرويك   ملح صوديوى   دلتا — كبرولاكتون

مسألة ٢٣ — ٤٥ أى من مركبات مثيل كينولين يمكن أكسدته إلى حمض ثلاثى الكربوكسيل ، ثم يمكن تحويله بعد ذلك إلى اثنين من أنهيدريدات الأحماض الكربوكسيلية ؟

* إذا كانت مجموعة المثيل متصلة بحلقة البنزين ، فإن الأكسدة تعطى حمض ٢،٣ — بيريدين ثنائى الكربوكسليك فقط مهما كان موضع هذه المجموعة . وإذا كانت مجموعة المثيل متصلة بحلقة البيريدين فإن هناك ثلاثة أحماض ثلاثية الكربوكسيل محتملة :

CH_3 N   oxid.   HOOC   COOH $-H_2O$ O=C–O–C=O   and

ويتم الحصول على اثنين من الانهيدريدات من ٤ — مثيل كينولين .

مسألة ٢٣ — ٤٦ أكتب المركبات اللازمة محل الأرقام التالية

(أ) كينولين $\xrightarrow{C_6H_5CO_3H}$ I $\xrightarrow{HNO_3}$ II $\xrightarrow{PCl_3}$ III

(ب) بيرول $\xrightarrow{p\text{-}HO_3SC_6H_4N_2^+X^-}$ I $\xrightarrow{Sn,\ HCl}$ II + III

(جـ) فيوران $\xrightarrow[(C_2H_5)_2O,\ BF_3]{(CH_3CO)_2O}$ I $\xrightarrow{NaOI}$ II $\xrightarrow{fum.\ H_2SO_4}$ III

	I	II	III
* (أ)	كينولين — ن — أكسيد	٤ — نترو كينولين — ن — أكسيد	٤ — نترو كينولين
(ب)	$2\text{-}PyN{=}NC_6H_4SO_3H\text{-}p$	$2\text{-}PyNH_2$	$p\text{-}\overset{+}{N}H_3C_6H_4SO_3^-$
(جـ)	$2\text{-}FuCOCH_3$	$2\text{-}FuCOO^-Na^+$	$5\text{-}HO_3S\text{-}2\text{-}FuCOOH$

مسألة ٢٣ — ٤٧ كيف تحضر (أ) ٣ — أمينو بيريدين من بيتا — بيكولين ، (ب) ٤ — أمينو بيريدين من البيريدين ، (جـ) ٨ — هيدروكسى كينولين من الكينولين ، (د) حمض ٥ — نترو — ٢ — فيورويك من الفرفورال ، (هـ) حمض ٢ — بيريديل أسيتيك من البيريدين .

• (أ) 3-ميثيل بيريدين (CH_3) $\xrightarrow[KMnO_4]{oxid.}$ ($COOH$) $\xrightarrow{SOCl_2}$ ($COCl$) $\xrightarrow{NH_3}$ ($CONH_2$) $\xrightarrow[OH^-]{NaOBr}$ (NH_2)

(ب) بيريدين $\xrightarrow{PhCOOOH}$ N^+–O^- $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (NO_2، N^+–O^-) $\xrightarrow{PCl_3}$ (NO_2) $\xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn,\ H^+}$ (NH_2)

(ج) كينولين $\xrightarrow[220\ ^\circ C]{H_2SO_4}$ حمض كينولين – ٨ – سلفونيك $\xrightarrow{1.\ OH^-;\ 2.\ NaOH,\ fuse;\ 3.\ H_3O^+}$ الناتج

(د) فوران (CHO) $\xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+}$ ($COOH$) $\xrightarrow{HNO_3}$ O_2N–فوران–$COOH$

(تؤدى مجموعة الكربوكسيل إلى ثبات الحلقة تجاه الكسر بالحمض عند رابطة الأثير) .

(هـ) بيريدين $\xrightarrow{NH_2^-}$ ٢ – أمينو بيريدين $\xrightarrow[2.\ CuBr]{1.\ NaNO_2,\ H^+,\ 5\ ^\circ C}$ ٢ – برومو بيريدين

$[CH(COOC_2H_5)_2]^-Na^+$ + ٢ – برومو بيريدين $\longrightarrow$ (بيريدين–$CH(COOC_2H_5)_2$) $\xrightarrow{1.\ NaOH;\ 2.\ H_3O^+;\ 3.\ \Delta,\ -CO_2}$ (بيريدين–CH_2COOH)

استبدال نيوكليوفيل

مسألة ٢٣ – ٤٨ (أ) اشرح السبب فى أن البيران (مسألة ٢٣ – ١ (د)) غير أروماتى . (ب) ما هى التغيرات التركيبية التى تجعله أروماتيا من الناحية النظريه ؟

* (أ) توجد هناك ستة ألكترونات : ٤ من رابطتى π ، ٢ من ذرة الأكسجين ، ومع ذلك فإن ذرة الكربون C^4 وتهجينها sp^3 لا يتوافر بها أوربتال p لاستكمال التداخل الحلقى لأوربتالات p . (ب) حول ذرة الكربون C^4 إلى أيون كربونيوم . ويتحول تهجين C^4 فى هذه الحالة إلى sp^2 مما يوفر بها أوربتال p خالياً يصلح للتداخل الحلقى .

مسألة ٢٣ – ٤٩ كيف يمكن التميز بين البيريدين والبيبريدين بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء ؟

* البيبريدين به رابطة N—H وهى تمتص عند ٣٥٠٠ سم$^{-1}$ ، ورابطة $H—C\ (Sp^3)$ لها امتداد تحت ٣٠٠٠ سم$^{-1}$. البيريدين لا توجد به رابطة N—H ، وله امتداد $H—C\ (sp^2)$ أعلى من ٣٠٠٠ سم$^{-1}$، وكذلك امتداد C=C، C=N بالقرب من ١٦٠٠ سم$^{-1}$ و ١٥٠٠ سم$^{-1}$ على الترتيب . وتظهر ذبذبات الحلقة الأروماتية بالقرب من ١٢٠٠ سم$^{-1}$ ، ١٠٥٠ سم$^{-1}$ ، وتشوهات روابط C—H عند ٧٥٠ سم$^{-1}$. وتختلف القمة المشاهدة عند ٧٥٠ سم$^{-1}$ باختلاف الاستبدال فى حلقة البيريدين .

مسألة ٢٣ – ٥٠ كيف يمكن لطيف الرنين النووى المغناطيسى أن يميز بين الأنيلين والبيريدين والبيبريدين ؟

* مجموعة NH_2 فى الأنيلين مجموعة مانحة للألكترونات ، وهى تستر ذرات الهيدروجين الأروماتية وإزاحتها الكيميائية هى δ = ٦٫٥ – ٧٫٠ (الإزاحة الكيميائية للبنزين هى δ = ٧٫٣) . أما ذرة النتروجين فى البيريدين فهى ساحبة للألكترونات وتؤدى إلى عدم ستر ذرات الهيدروجين الأروماتية (δ = ٧٫٥ – ٨٫٠) والبيبريدين ليس أروماتياً ، وليس له إشارات فى هذه المناطق .

مسألة ٢٣ ـ ٥١ كيف تحضر من البيريدين (PyN) أو من ٢ ـ بيكولين (2-PyMe) وأي كاشف لا يحتوي على حلقة البيريدين كل ما يأتي : (أ) ٢ ـ أسيتيل‌بيريدين ، (ب) ٢ ـ فاينيل بيريدين ، (جـ) ٢ ـ سيكلوبروبيل بيريدين ، (د) $2\text{-}PyCH_2CH_2CH_2COOH$ ، (هـ) $2\text{-}PyC(Me){=}CHCH_3$ (و) ٢ ـ بيريدين كربوكسالدهيد . يمكن استخدام أي من المركبات المحضرة في بقية الخطوات .

* (أ) بواسطة تكاثف كليزن المختلط

$$2\text{-}PyMe \xrightarrow{KMnO_4} 2\text{-}PyCOOH \xrightarrow[H^+]{EtOH} 2\text{-}PyCOOEt \xrightarrow[NaOEt]{CH_3COOEt}$$

$$2\text{-}PyCOCH_2COOEt \xrightarrow[heat]{OH^-} 2\text{-}PyCOCH_2COO^- \xrightarrow{H^+} 2\text{-}PyCOCH_2COOH \xrightarrow{-CO_2} 2\text{-}PyCOCH_3$$ (ب)

$$2\text{-}PyCOCH_3 \xrightarrow{NaBH_4} 2\text{-}PyCHOHCH_3 \xrightarrow{P_2O_5} 2\text{-}PyCH{=}CH_2$$

(جـ) $2\text{-}PyCH{=}CH_2 + CH_2N_2 \xrightarrow{uv}$ الناتج

(د) بواسطة إضافة مايكل :

$$2\text{-}PyCH{=}CH_2 + (EtOOC)_2CH^-Na^+ \longrightarrow 2\text{-}Py\bar{C}HCH_2CH(COOEt)_2Na^+$$

ويتم تثبيت هذا الكربانيون (ألفا ـ بيريديل كربانيون) عن طريق لا مركزية الشحنة وانتشارها إلى ذرة نتروجين الحلقة (مسألة ٢٣ ـ ٣١) . ويؤدي تسخين الملح مع HCl إلى إزالة مجموعة الكربوكسيل وتكوين ملح البيريدينيوم للمركب الناتج الذي يتم معادلته بعد ذلك بواسطة قاعدة OH^- .

(هـ) استخدم تخليق فيتيج :

$2\text{-}PyCOMe + Ph_3P{=}CHCH_3 \rightarrow$ نواتج (سس وترانس)

(و) $$2\text{-}PyCH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ Zn,\ HOAc]{1.\ O_3} 2\text{-}PyCHO$$

الفصل الرابع والعشرون

الأحماض الأمينية والبروتينات

٢٤ — ١ مقدمة

الأحماض الأمينية عبارة عن أيونات ثنائية القطبية (زفيتر أيونات) $RCH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$ ويتبين ذلك من حالتها البلورية ونقط انصهارها المرتفعة وذوبانها فى الماء بدلا من ذوبانها فى المذيبات العضوية غير القطبية . وتوجد الأحماض الأمينية المبينة فى جدول ٢٤ — ١ فى الهيئة الفراغية S أو L عند ذرة الكربون α ، وتدل النجمة (*) على أن الحمض الأمينى حمض أساسى ، بمعنى أنه لا يمكن تخليقه فى الجسم ، بل يجب أن يوجد فى الغذاء .

جدول ٢٤ — ١ أحماض الفا الأمينية الطبيعية

الصيغة	الرمز	الاسم
أحادية الأمين أحادية الكربوكسيل		
$H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$	Gly	جلايسين
$H_3\overset{+}{N}CH(CH_3)COO^-$	Ala	الأنين
$H_3\overset{+}{N}CH(i\text{-}Pr)COO^-$	Val	ڤالين *
$H_3\overset{+}{N}CH(i\text{-}Bu)COO^-$	Leu	ليوسين
$H_3\overset{+}{N}CH(s\text{-}Bu)COO^-$	Ileu	أيسوليوسين *
$H_3\overset{+}{N}CH(CH_2OH)COO^-$	Ser	سيرين
$H_3\overset{+}{N}CH(CHOHCH_3)COO^-$	Thr	ثريونين*
أحادية الأمين ثنائية الكربوكسيل ومشتقات الأميد		
$HOOCCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$	Asp	حمض أسبرتيك
$H_2NCOCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$	Asp(NH₂)	اسبراجين
$HOOC(CH_2)_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$	Glu	حمض جلوتاميك
$H_2NCOCH_2CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$	Glu(NH₂)	جلوتامين
ثنائى الأمين أحادى الكربوكسيل		
$H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4CH(NH_2)COO^-$	Lys	لايسين *
$H_3\overset{+}{N}CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH(NH_2)COO^-$	Hylys	هيدروكسى لايسين
$(H_2N)_2\overset{+}{C}{=}NH(CH_2)_3CH(NH_2)COO^-$	Arg	أرجنين
محتوية على الكبريت		
$H_3\overset{+}{N}CH(CH_2SH)COO^-$	CySH	سستايين
$^-OOCCH(\overset{+}{N}H_3)CH_2S{-}SCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO$	CySSCy	سستين
$CH_3SCH_2CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$	Met	ميثايونين *

جدول ٢٤ — ١ أحماض ألفا الأمينية الطبيعية (تابع)

الاسم	الرمز	الصيغة
		أروماتية
فنيل الأنـين *	Phe	$PhCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$
تايروزين	Tyr	$p\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$
		حلقية غير متجانسة
هيستدين *	His	$H_2C—CH(^+NH_3)—COO^-$ على حلقة إيميدازول (HC, NH, N=CH)
برولين	Pro	حلقة بيرولدين: $H_2C—CH_2$, H_2C, $C(H)COO^-$, N^+H_2
هيدروكسي برولين	Hypro	حلقة بيرولدين بمجموعة HO و COO^- و N^+H_2
تريبتوفان *	Try	حلقة إندول (NH) بمجموعة $CH_2CH(^+NH_3)COO^-$

٢٤ — ٢ تحضير احماض الفا الأمينية

مسألة ٢٤ — ١ كيف تحضر ليوسين $(CH_3)_2CHCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$ بواسطة (أ) تفاعل هيل — فولهارد — زيلينسكى Hell - Volhard - Zelinsky متبوعاً بالتحلل النشادرى ، (ب) تخليق جابرييل ، (جـ) تخليق استر فثاليميد ومالونيك ، (د) الأمينة الاختزالية لحمض كيتونى ، (هـ) تخليق ستريكر (إضافة NH_3، HCN إلى RCH=O) ، (و) استر أسيتيل أمينو مالونيك .

(أ)* $$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—COOH \xrightarrow{Br_2/P} (CH_3)_2CH—CH_2CHBrCOOH \xrightarrow{xs\ NH_3} Leu$$

(ب) $$\text{فثاليميد}\ N^-K^+ + Br—\underset{\underset{CH(CH_3)_2}{|}\ CH_2}{\overset{H}{C}}—COOEt \longrightarrow \text{فثاليميد}\ N—\underset{\underset{CH(CH_3)_2}{|}\ CH_2}{\overset{COOEt}{C}}—H \xrightarrow{H_3O^+} Leu + C_6H_4(COOH)_2$$

استخدم الاستر بدلا من الحمض لمنع تحول الأنيون إلى الفثاليميد .

(ج) (استخدمه فيما بعد) $CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH(COOEt)_2$

$$\text{PhthN}^-K^+ + BrCH(COOEt)_2 \longrightarrow PhthN{-}CH(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ BrCH_2CHMe_2]{1.\ Na^+OEt^-}$$

(PhthN⁻)

$$PhthNC(COOEt)_2{-}CH_2CHMe_2 \xrightarrow[3.\ heat]{1.\ NaOH,\ 2.\ H_3O^+} Leu + \text{Phthalic acid} + CO_2 + 2EtOH$$

(د) $$Me_2CH{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}COOH \xrightarrow[H_2/Pt]{NH_3} Leu$$

(هـ) $$Me_2CHCH_2\overset{H}{C}{=}O \xrightarrow[NH_3]{HCN} Me_2CHCH_2\underset{NH_2}{CH}CN \xrightarrow{H_3O^+} Leu + NH_4^+$$

يتكون أمينو نتريل في وجود النشادر بدلا من السيانوهيدرين .

(و) $$H_2C(COOEt)_2 \xrightarrow{HONO} HON{=}C(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ Ac_2O]{1.\ H_2/Pt} AcNHCH(COOEt)_2 \xrightarrow[BrCH_2CHMe_2]{NaOEt}$$

استر أوكسيمينو — استر اسيتيل أمينو مالونيك

$$AcNHC(COOEt)_2CH_2CHMe_2 \xrightarrow[3.\ heat]{1.\ NaOH,\ 2.\ H_3O^+} Leu + CO_2 + 2EtOH$$

مسألة ٢٤ – ٢ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات من (A) إلى (C) ، ثم عين نوع التفاعل .

$$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}OOC_2H_5 + \overset{3}{C}OOC_2H_5{-}\overset{4}{C}OOC_2H_5 \xrightarrow{NaOEt} (A) \xrightarrow[dil.]{H_2SO_4} (B) \xrightarrow[H_2/Pt]{NH_3} (C)$$

(A) $\overset{1}{C}H_2\overset{2}{C}OOC_2H_5{-}\overset{3}{C}{=}O{-}\overset{4}{C}OOC_2H_5$ (تكاثف كليزن مختلط)

(B) $\overset{1}{C}H_3{-}\overset{3}{\underset{O}{\underset{\|}{C}}}{-}\overset{4}{C}OOH$ (تحلل الاستر وإزالة مجموعة الكربوكسيل لحمض بيتا كيتونى ، انظر ص ٣١١)

(C) $CH_3{-}\underset{^+NH_3}{CH}{-}COO^-$ (أمينة اختزالية)

مسألة ٢٤ – ٣ أذكر خطوات تحضير كل من (أ) ميثايونين من الأكرولين بواسطة تخليق ستريكر (مسألة ٢٤ – ١ (هـ)) ، (ب) حمض جلوتاميك بواسطة تخليق استر فثاليميدو مالونيك (مسألة ٢٤ – ١ (ج)) .

(أ) $$H_2C{=}CH{-}CH{=}O \xrightarrow[\text{Michael addition}]{CH_3SH} CH_3SCH_2CH_2CH{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NH_3, HCN} CH_3SCH_2CH_2\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}{-}COO^-$$

ميثايونين

(ب)

$$\text{PhthN—CH(COOEt)}_2 \xrightarrow{\text{OEt}^-} \text{PhthN}\bar{\ddot{\text{C}}}\text{(COOEt)}_2 \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+\text{; Michael addition}]{\text{1. } H_2C{=}CHCOOEt}$$

استر فثاليميدو مالونيك حمض جلوتاميك

$$\text{PhthN—}\underset{\text{COOEt}}{\overset{\text{COOEt}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CHCOOEt} \xrightarrow{H^+} H_3\overset{+}{N}\text{—}\underset{\text{COO}^-}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$$

Glutamic acid

٢٤ — ٣ الخواص الحمضية والقاعدية (المترددة) • (انظر مسألة ٣ — ٤٥) .

مسألة ٢٤ — ٤ أكتب حالات الاتزان التى تبين السلوك المتردد لمحلول الجلايسين فى الماء .

جميع الأحماض أحادية الأمين أحادية الكربوكسيل ضعيفة الحمضية .

$$H_3O^+ + H_2NCH_2COO^- \underset{}{\overset{K_{a2}=1.6\times10^{-10}}{\rightleftharpoons}} \boxed{H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-} + H_2O \underset{K_b=2.5\times10^{-12}}{\overset{K_{a1}=10^{-2.4}}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}CH_2COOH + OH^-$$

أنيون (يسلك مثل RNH_2) — أمفوليت — كاتيون (يسلك مثل RCOOH)

و بما أن المحلول حمضى ، فإن التفاعل تجاه اليسار يكون هو المفضل ويسود وجود الأنيون .

مسألة ٢٤ — ٥ (أ) كيف يمكن الحد من تأين حمض الفا أمينى ؟ (ب) يسمى تركيز أيون الهيدروجين pH التى يكون عندها (أنيون) = (كاتيون) بنقطة التعادل الكهربى isoelectric point ، فهل تهاجر أحماض الفا الأمينية عند هذه النقطة فى تجارب التحليل الكهربائى ؟

* (أ) بما أن محلول حمض الفا الأمينى ضعيف الحمضية ، فإن هذا يعنى وجود زيادة من الأنيون ويضاف حمض للحد من هذا التأين (ب) لا .

مسألة ٢٤ — ٦ لماذا يكون $H_3\overset{+}{N}CH_2COOH$ (pK_{a1} = ٢,٤) أكثر حمضية من RCH_2COOH (pK_a = ٤ — ٥) ؟

* المجموعة $\alpha\text{-}H_3\overset{+}{N}$— تزيد من الحمضية بتأثيرها الإزاحى الساحب للألكترونات .

مسألة ٢٤ — ٧ (أ) لماذا يوجد حمض السلفانيليك (بارا — أمينو بنزين سلفونيك) على هيئة أيون ثنائى القطبية ، فى حين أن حمض بارا — أمينو بنزويك ليس كذلك ؟ (ب) لماذا يذوب حمض السلفانيليك فى القواعد ولا يذوب فى الأحماض ؟

* (أ) المجموعة SO_3H— حمضية قوية ، وهى تمنح H^+ إلى مجموعة الأريل أمينو ضعيفة القاعدية . ArCOOH ليس حمضياً بدرجة كافية لينقل H^+ إلى مجموعة الأريل أمينو . (ب) فى حمض السلفانيليك ثنائى القطبية ، $p\text{-}H_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3^-$ تكون المجموعة $H_3\overset{+}{N}$— حمضية بدرجة كافية لتنقل H^+ إلى القواعد معطية أنيون $p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3^-$ الذائب . أما المجموعة SO_3^-— فهى ضعيفة القاعدية إلى حد كبير ولا تستطيع أن تستقبل H^+ من الأحماض .

مسألة ٢٤ — ٨ هل تتوقع أن تكون نقط التعادل الكهربى لأحماض الفا الأمينية التالية حمضية قوية أو ضعيفة الحمضية أو قاعدية ؟ (أ) الأنين ، (ب) لايسين ، (حـ) حمض أسبرتيك ، (د) سستين ، (هـ) تايروزين . (انظر جدول ٢٤ — ١ ومسألة ٢٤ — ٤) .

* (أ) الألانين حمض أحادى الأمين أحادى الكربوكسليك . وتكون نقطة تعادله الكهربية ضعيفة الحمضية (pH = ٦,٠)
(ب) لايسين حمض ثنائى الأمين أحادى الكربوكسليك .

$$H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4CH(NH_2)COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4CH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + OH^-$$

ويحتاج الأمر إلى إضافة قاعدة إضافية لحد من هذا التأين . وتكون نقطة التعادل للايسين قاعدية (pH = ٩,٦) .
(جـ) حمض أسبرتيك هو حمض أحادى الأمين ثنائى الكربوكسيل .

$$HOOCCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOCCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + H_3O^+$$

ويحتاج الأمر إلى محلول حمضى أكثر قوة لحد من هذا التأين . ونقطة التعادل الكهربى لحمض أسبرتيك حمضية قوية (pH = ٢,٧) . (د) سستين حمض ثنائى الأمين ثنائى الكربوكسيل ، وهو يسلك مسلك الحمض أحادى الأمين أحادى الكربوكسليك . ونقطة تعادله الكهربية ضعيفة الحمضية (pH= ٤,٦) . (هـ) تايروزين حمض أحادى الأمين أحادى الكربوكسليك يحتوى على مجموعة OH فينولية ، إلا أنه ضعيف الحمضية ليتأين بشكل محسوس . ونقطة تعادله الكهربية ضعيفة الحمضية pH= ٥و٦) .

مسألة ٢٤ — ٩ ما السبب فى أن نقطة التعادل الكهربية للأرجنين (pH = ١٠و٧)أعلى من مثيلتها للايسين (PH = ٩و٦) ؟

* الموقع القاعدى الثانى فى الأرجنين عبارة عن مستبدل $-R$ لمجموعة جوانيدين .

$$H_2N-\overset{\overset{\large NH}{\|}}{C}-NHR$$

وهذه المجموعة أكثر قاعدية من مجموعات الأمين NH_2 التى تتصل بالموضع ε فى اللايسين وذلك لأن مجموعة الجوانيدين عندما تستقبل H^+ تعطى كاتيوناً ذا شحنة لا مركزية :

$$\left[H_2N\!=\!C\!\begin{matrix}\nearrow NHR\\ \searrow NH_2\end{matrix}\right]^+$$

مسألة ٢٤ — ١٠ كيف يمكن فصل اللايسين من الجلايسين ؟

* تختلف نقطة التعادل الكهربى لكل منهما ، فهى عند pH = ٩,٦ للايسين ، وعند pH = ٥,٩٧ لجلايسين . يوضع المحلول المائى لخليط بين الكترودين ، ثم يضبط تركيز أيون الهيدروجين (pH) عند ٥,٩٧ أو عند ٩,٦ ويمرر التيار الكهربائى ولا يهاجر الجلايسين عند pH ٥,٩٧ ، ولكن اللايسين الكاتيونى يهاجر إلى الكاثود حيث يجمع وعند pH ٩,٦ لا يهاجر اللايسين بينما يهاجر الجلايسين الأنيونى إلى الأنود .

مسألة ٢٤ — ١١ تظهر بطيف الأشعة تحت الحمراء للأحماض الأمينية حزم امتصاص بالقرب من ١٤٠٠ سم$^{-1}$ و ١٦٠٠ سم$^{-1}$ ، وهى تنشأ عن المجموعة COO^- . لماذا تظهر قمة قوية عند ١٧٢٠ سم$^{-1}$ فى المحلول الحمضى القوى ؟

* تنشأ القمة التى تظهر عند ١٤٠٠ سم$^{-1}$ و ١٦٠٠ سم$^{-1}$ نتيجة للامتداد المتناسق وغير المتناسق للرابطة $C—O$ فى المجموعة COO^-. ويحول الحمض مجموعة COO^- إلى $COOH$ ، حيث تعطى مجموعة الكربونيل $C=O$ فيها ، القمة عند ١٧٢٠ سم .

مسألة ٢٤ — ١٢ تسلك الأحماض الأمينية عند تسخينها مسلك الأحماض الهيدروكسيلية (مسائل ١٧ — ٢٦ ، ١٧ — ٢٧) وتعطى نواتج مشابهة محتوية على النتروجين . أكتب الصيغ التركيبية للنواتج المتكونة بتسخين كل من (أ) $\alpha\text{-RCH}\overset{+}{N}H_3COO^-$ ، (ب) $\beta\text{-RCH}\overset{+}{N}H_3CH_2COO^-$ ، (جـ) $\gamma\text{-}H_3\overset{+}{N}(CH_2)_3COO^-$ ، (د) $\delta\text{-}H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4COO^-$ ، (هـ) $\epsilon\text{-}H_3\overset{+}{N}(CH_2)_5COO^-$.

(أ)

$$\text{H—N(H)—CH(R)—C(=O)—OH} + \text{HO—C(=O)—CH(R)—N(H)—H} \xrightarrow{\Delta} \text{ثنائي كيتوبيرازين} + 2H_2O$$

حمض ألفا أميني ثنائي كيتوبيرازين

(ب) $RCH{=}CHCOO^-NH_4^+$

(جـ)

$$\text{حمض جاما أميني} \xrightarrow{heat} \text{جاما – لاكتام (أميد حلقي)} + H_2O$$

(د)

$$\text{حمض دلتا أميني} \xrightarrow{heat} \text{دلتا – لاكتام} + H_2O$$

(هـ)

$$\overset{+}{N}H_3(CH_2)_5COO^- \longrightarrow \text{—N(H)(CH}_2)_5\text{C(=O)—NH(CH}_2)_5\text{C(=O)—NH(CH}_2)_5\text{C(=O)—}$$

وحدة نايلون ٦

ويعطي التحليق الداخل جزيئي حلقة من سبع ذرات ، وهي تتكون بصعوبة ، ولذلك يحدث التفاعل الأسهل ، وهو التفاعل بين الجزيئي (انظر مسألة ٩ – ١١ ، ٩ – ١٢ ، ص ١٧٨) . ونظراً لأن المادة المتفاعلة تحتوي على مجموعتين وظيفيتين ، تحدث البلمرة .

مسألة ٢٤ – ١٣ ما هي نواتج تفاعل الجلايسين مع (أ) KOH المائية (ب) HCl المائي .

* (أ) $H_2NCH_2COO^-K^+$ (ب) $Cl^-H_3\overset{+}{N}CH_2COOH$

مسألة ٢٤ – ١٤ وضح أن الأحماض الأمينية لها خواص نمطية لكل من مجموعة COOH— ومجموعة NH_2— وذلك بذكر النواتج المتكونة عندما يتفاعل الجلايسين مع (أ) CH_3COCl (ب) $NaNO_2 + HCl(HONO)$ (جـ) EtOH+HCl (د) PhCOCl + NaOH (هـ) $Ba(OH)_2$ ، حرارة .

* (أ) $CH_3CONHCH_2COOH$ (ب) $HOCH_2COOH + N_2$ (جـ) $Cl^-H_3\overset{+}{N}CH_2COOEt$ (د) $PhCONHCH_2COO^-Na^+$ (هـ) $CH_3NH_2 + BaCO_3 + H_2O$ (إزالة مجموعة الكربوكسيل)

مسألة ٢٤ – ١٥ تتفاعل كثير من أحماض ألفا الأمينية مع حمض النتروز HONO لتعطي حجما كيا من النتروجين (طريقة فان سلايك للتحليل Van Slyke) . ما هي الأحماض الأمينية المذكورة في جدول ٢٤ – ١ التي لا يمكن تحليلها بهذه الطريقة ؟

* يجب أن يحتوي الحمض الأميني على مجموعة NH_2— . وكل من البرولين والهيدروكسي برولين أمينات ٢° ولا يتصاعد منها النتروجين مع HONO .

مسألة ٢٤ – ١٦ عند تسخين الاستر المثيل للألانين الراسيمى يتكون دياستيريومرين اثنين من مركب ثنائى مثيل ثنائى كيتوبيرازين (مسألة ٢٤ – ١٢ (أ)) . ويكون أحدهما غير قابل لحل . اذكر تركيب كل من هذين الناتجين ثم فسر الكيمياء الفراغية لكل منهما .

* أيسومر السس قابل لحل

مركز تناسق

ترانس ، ميزو — سس ، راسيمى

مسألة ٢٤ – ١٧ يحتوى الثريونين على ذرتى كربون كيراليتين . أكتب إسقاطات فيشر لأيسومراته المختلفة .

COO^-	COO^-	COO^-	COO^-
$H_3\overset{+}{N}$—H	H—$\overset{+}{N}H_3$	$H_3\overset{+}{N}$—H	H—$\overset{+}{N}H_3$
H—OH	HO—H	HO—H	H—OH
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
خليط راسيمى ١ (ثريو)		خليط راسيمى ٢ (أيثرو)	

مسألة ٢٤ – ١٨ اكتب صيغة تركيبة الناتج من تفاعل : (أ) الانين + كربوبنزوكسى كلوريد $C_6H_5CH_2OCOCl$
(ب) تايروزين + ماء بروم ، ثم معاملة الناتج بواسطة $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$

* (أ) $C_6H_5CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{H}{N}—\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}—COOH$

(ب) $CH_3O—C_6H_2Br_2—CH_2—\underset{NH_2}{CH}—C(=O)O^-Na^+$

مسألة ٢٤ – ١٩ هل يمكن تحضير كلوريد الحمض لأحد أحماض الفا الأمينية باضافة $SOCl_2$ ؟

* لا . يتفاعل جزيئان أو أكثر من جزيئات كلوريد الحمض الأمينى لتكوين ببتيدات .

$$H_2NCHRCOCl + H_2NCHRCOCl \longrightarrow H_2NCHRCONHCHRCOCl$$

٢٤ — ٤ الببتيدات

مقدمة :

مسألة ٢٤ – ٢٠ الببتيدات عبارة عن بولى أميدات كما فى مسألة ٢٤ – ١٢ (هـ) . ارسم الصيغة الجزيئية لكل من (أ) ثنائى ببتيد ، (ب) وحدة بولى ببتيد للألانين (وضح الوحدة المتكررة) .

* (أ) $H_3\overset{+}{N}—\underset{Me}{CH}—\underset{O}{\overset{\|}{C}}—\underset{H}{N}—\underset{Me}{CH}—COO^-$

(ب)

$$-\underset{\underset{}{}}{\overset{H}{\overset{|}{N}}}-\underset{Me}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{Me}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{Me}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{Me}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-$$

الوحدة

بولى ببتيد

مسألة ٢٤ — ٢١ ارسم الصيغة التركيبية للبنتابيتيد جليسيل جليسيل الأنيل فنيل الأنيل ليوسين (Gly.Gly.Ala.Phe.Leu)

* يبدأ التتابع عند الطرف الأيسر بالحمض الأمينى المحتوى على المجموعة $\alpha\ \overset{+}{N}H_3$ ، وينتهى على اليمين بالحمض الأمينى المحتوى على مجموعة COO^- الحرة .

$$H_3\overset{+}{N}CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underset{CH_2Ph}{\underset{|}{CH}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underset{CH_2CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}COO^-$$

تعيين التركيب :

١ — الأحماض الأمينية الطرفية :

(أ) ثنائى نتروفلورو بنزين لتعيين الحمض الأمينى الطرفى المحتوى على مجموعة NH_2 (سانجر Sanger) .

$$\text{2,4-}(O_2N)_2C_6H_3F + H_2\ddot{N}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}-COOH \longrightarrow (O_2N)_2C_6H_3-\overset{H}{N}-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}-COOH \xrightarrow{H_2O}$$

٤،٢ — ثنائى نترو فلورو بنزين (DNFB) ببتيد ن — (٤،٢ — ثنائى نتروفنيل) ببتيد (ن — DNP ببتيد)

(هذه الخطوة عبارة عن استبدال أروماتى نيوكليوفيلى . انظر ص ٣٤٨) .

$$(O_2N)_2C_6H_3-\overset{H}{N}-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_3\overset{+}{N}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}-COO^-$$

ن — (٤،٢ — ثنائى نترو فنيل) حمض أمينى (متعرف عليه) حمض أمينى غير مرقم

(ب) فنيل ثيو يوريا وثيو هيدانتوين للحمض الأميني الطرفي المحتوى على مجموعة H_2N

$$Ar{-}N{=}C{=}S + H{-}\underset{H}{N}{-}\overset{R}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R'}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R''}{\underset{H}{C}}{-}COOH \longrightarrow$$

أريل أيسوثيو سيانات — ببتيد

$$Ar{-}\overset{H}{N}{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R'}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R''}{\underset{H}{C}}{-}COOH \xrightarrow{dry\ HCl}$$

ببتيد مرقم بالثيو يوريا

$$\text{Ar-N(C=S)(NH)-CHR-C=O (ring)} + H_3\overset{+}{N}{-}\overset{R'}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R''}{\underset{H}{C}}{-}COO^-$$

حمض أميني مرقم بفنيل ثيوهيدانتوين (متعرف عليه) — ببتيد ناقص الحمض الأميني الطرفي المحتوى على H_2N (يمكن إعادة التدهور)

(جـ) أنزيم كربوكسى ببتيداز للحمض الأميني الطرفي المحتوى على COOH

$$H_3\overset{+}{N}{-}\overset{R}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R'}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R''}{\underset{H}{C}}{-}COO^- \xrightarrow{carboxy-peptidase} H_3\overset{+}{N}{-}\overset{R}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}\overset{R'}{\underset{H}{C}}{-}COO^- + H_3\overset{+}{N}{-}\overset{R''}{\underset{H}{C}}{-}COO^-$$

٢ – التحلل المائي الجزئي إلى سلاسل بولى ببتيدية أصغر :

تتحلل البيتيدات الكبيرة جزئيا بالأنزيمات أو الأحماض إلى مخاليط من ثنائي وثلاثي البيتيدات . ويمكن بمعرفة تركيب هذه الوحدات الصغيرة ، تعيين تتابع الأحماض الأمينية في البولى ببتيدات الكبيرة .

مسألة ٢٤ – ٢٢ ما هي النواتج المتوقعة من (أ) التحلل التام ، (ب) التحلل الجزئي للببتيد الرباعي Ala.Glu.Gly.Leu

* (أ) الأحماض الأمينية Ala ، Glu ، Gly ، Leu . (ب) البيتيدات الثنائية Ala.Glu ، Glu.Gly ، Gly.Leu والببتيدات الثلاثية Ala.Glu.Gly ، Glu.Gly.Leu

مسألة ٢٤ – ٢٣ ما هو تتابع الأحماض الأمينية في البيتيدات التالية ؟ (أ) ببتيد ثلاثي Gly,Leu.Asp (وجود الفصلة يعني أن التتابع مجهول) يتحلل جزئياً إلى البيتيدات الثنائية Gly.Leu ، Asp. Gly (ب) ببتيد سباعي و Gly,Ser, His_2,Ala_2, Asp يتحلل إلى البيتيدات الثلاثية Gly. Ser. Asp ، His. Ala. Gly, Asp.His Ala.

* (أ) بما أن Gly يرتبط مع Leu في أحد البيتيدات ، ومع Asp. في البيتيد الآخر فإن Gly يجب أن يكون في الوسط . وتقع مجموعة $\overset{+}{H}N_3$– الحرة في حمض الاسبارتيك في Asp.Gly ومجموعة COO^-– الحرة في الليوسين في Gly.Leu والتتابع هو Asp.Gly.Leu.

(ب) أول حمض أمينى ($\overset{+}{N}H_3$— الحرة) فى البتيد السباعى يجب أن يكون الحمض الأمينى الأول فى أحد البتيدات الثلاثية الثلاثة . والاحتمالات هى Gly أو His أو Asp . ونظراً لوجود كل من Gly ، Asp ، التى لا توجد فى البتيد السباعى إلا مرة واحدة ، فى الموضع الثالث فى البتيدات الثلاثية المختلفة فان كلا من Gly ، Asp لا يمكن أن توجد فى أول التتابع فى المركب الأصلى . وتوجد وحدتا His فى البتيد السباعى الأصلى ، ويجب أن تكون إحداهما هى الحمض الأمينى الأول . ويوجد His أولا فى His.Ala.Gly وتنشأ هذه الوحدة من الأحماض الأمينية الثلاثة الأولى فى البتيد السباعى . والحمض الأمينى الطرفى (COO^-— الحرة) يجب أن يكون آخر حمض أمينى فى أحد البتيدات الثلاثية الثلاثة . والاحتمالات هى Asp أو Gly أو Ala . ونظراً لأن كلا من Gly ، Asp التى لا تتكرر لها أكثر من موضع فى البتيدات الثلاثية ، فهى لا يمكن أن تكون وحدات طرفية فى البتيد السباعى ، ويجب أن يكون Ala هو الحمض الأمينى الأخير فى البتيد السباعى ، وينشأ البتيد الثلاثى Asp.His.Ala من الأحماض الأمينية الثلاثة الأخيرة . والحمض الأمينى السابع والأوسط هو Ser . وترتب البتيدات الثلاثية طبقاً لنظام وجودها ثم تشطب الأحماض الأمينية المتكررة بخطوط مائلة .

His.Ala.Gly + Gly.Ser.Asp + Asp.His.Ala = His.Ala.Gly.Ser.Asp.His.Ala

مسألة ٢٤ – ٢٤ عين تتابع الأحماض الأمينية فى كل مما يلى : (أ) ببتيد تركيبه Leu_2,Ala_2,Tyr_2,Gly ويتفاعل مع DNFB ليعطى N-DNP التايروزين بعد تحلله مائياً ، كما يعطى الانين مع كاربوكسى ببتيداز ، ويتحلل جزئياً إلى البتيدات

Leu.Ala + Tyr.Ala + Ala.Tyr + Gly.Leu.Leu + Tyr.Gly

(ب) ببتيد يتضح من تحلله المائى الكامل أنه يحتوى على النسب التالية من الأحماض الأمينية

Leu_2,Arg,CySH,Glu,Ileu,Val_2,Tyr,Phe

فى حين يعطى تحلله المائى الجزئى البتيدات الثلاثية

Leu.Val.Val + Leu.Arg.CySH + Tyr.Ileu.Phe + Phe.Glu.Leu + Arg.CySH.Leu

* (أ) الحمض الأمينى الأول ($\overset{+}{N}H_3$— — الحرة) فى البتيد السباعى هو Tyr والأخير (COO^-— الحرة) هو Ala . وتبين البتيدات الثنائية احتمال وجود اثنين من البتيدات السباعية : أحدهما به Tyr. Ala فى نهايته و Tyr. Gly فى أوله ، وثانيهما به Leu. Ala فى نهايته و Tyr. Ala فى أوله . والتتابعات هى كما يلى على الترتيب ،

Tyr.Gly + Gly.Leu.Leu + Leu.Ala + Ala.Tyr + Tyr.Ala = Tyr.Gly.Leu.Leu.Ala.Tyr.Ala

Tyr.Ala + Ala.Tyr + Tyr.Gly + Gly.Leu.Leu + Leu.Ala = Tyr.Ala.Tyr.Gly.Leu.Leu.Ala

ولا يمكن قبول ببتيد أن يشتمل على Tyr.Gly فى أوله و Leu.Ala فى نهايته .

(ب) يتبين من البتيدات الثلاثية التى تم عزلها ، أن الحمض الأمينى الوحيد الذى يحتل موضعاً أول فقط هو Tyr وTyr.Ileu.Phe، وبذلك تكون هذه الأحماض الأمينية الثلاثة هى الأولى فى التتابع . والحمض الأمينى الوحيد الذى يحتل موضعاً أخيراً فقط هو Val فى Leu.Val.Val ، وهذه هى الأحماض الأمينية الثلاثة الأخيرة . والتتابع الكامل هو :

Tyr.Ileu.Phe + Phe.Glu.Leu + Leu.Arg.CySH + Arg.CySH.Leu + Leu.Val.Val
= Tyr.Ileu.Phe.Glu.Leu.Arg.CySH.Leu.Val.Val

٣ – تخليق البتيدات :

إحدى مشكلات اتحاد الأحماض الأمينية المختلفة فى تتابع معين لتخليق البولى ببتيدات هى كيفية منع التفاعل بين مجموعة COOH (أو COX) ومجموعة NH_2 فى نفس الحمض الأمينى (مسألة ٢٤ – ١٩) ويوقف هذا التفاعل بربط مجموعة (B) بذرة

نتروجين مجموعة الأمين NH_2 . وبعد أن يتم بناء البتيد المرغوب فيه ، تزال المجموعة الشاغلة دون تحطيم الروابط البتيدية . والمخطط العام لذلك هو :

$$H_3\overset{+}{N}CHRCOO^- \xrightarrow[+(B)]{block\ NH_2} (B){-}NHCHRCOOH \xrightarrow[COOH]{activate} (B){-}NHCHRCOX \xrightarrow[form\ peptide]{H_3\overset{+}{N}CHR'COO^-}$$

$$(B){-}NHCHR\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCHR'COOH \xrightarrow[-(B)]{unblock} H_3\overset{+}{N}CHR\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCHR'COO^-$$

جدول ٢٤ — ٢

الشغل			إزالة الشغل	
المجموعة (B)	الكاشف	الإسم	الكاشف	النواتج
$PhCH_2OC{=}O$	$PhCH_2OCOCl$	كلوريد كربوبنزوكسى	H_2/Pt أو HBr بارد HOAc	$PhCH_3+CO_2$ + بتيد $PtCH_2Br+CO_2$ + بتيد
$t\text{-}BuOC{=}O$	$t\text{-}BuO\overset{O}{C}N_3$	أزيدو فورمات البيوتيل الثلاثى	HCl, HOAc أو Et_2O	بتيد + $(CH_3)_2C{=}CH_2+CO_2$

وفى تخليق البولى بتيدات ، تستخدم مجموعات X لتنشيط مجموعة COOH بينما تقلل من التحول الراسيمى لذرة الكربون — الفا الكيرالية ، على هيئة N_3 — (لتكوين أزيد حمض) — أو $OC_6H_4NO_2$-p — (لتكوين استر باوا — نتروفنيل) ،

$$-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR$$

(لتكوين أنهيدريد مختلط لحمض الكيل كربونيك) .

وفى عمليات التخليق الآلية ذات الطور الصلب ، ترتبط سلسلة البتيد النامية بأحد الراتنجات ، ثم تزال فى نهاية الأمر بحمض الهيدروبروميك المخفف .

مسألة ٢٤ — ٢٥ كيف تحضر Val. Gly بطريقة الكربوبنزوكسى وباستخدام (أ) مجموعة الأزيدو (ب) استر باوا — نتروفنيل ، (جـ) مجموعة كربونات البيوتيل الثلاثى لتنشيط مجموعة COOH.

• (أ)

$$\underbrace{PhCH_2OCOCl}_{(B)} + H_2NCH_2COOMe \longrightarrow PhCH_2OCONHCH_2COOMe \xrightarrow[2.\ HONO]{1.\ H_2NNH_2}$$

$$\underset{(acid\ azide)}{PhCH_2OCONHCH_2CON_3} \xrightarrow[(valine)]{H_3\overset{+}{N}CH(i\text{-}Pr)COO^-} \underset{(I)}{PhCH_2OCONHCH_2CONHCH(i\text{-}Pr)COOH} \xrightarrow[-PhCH_3,\,-CO_2]{H_2/Pt}$$

$$H_3\overset{+}{N}CH_2CONHCH(i\text{-}Pr)COO^- \quad \text{(ناتج)}$$

(ب)

$$\underbrace{PhCH_2OCOCl}_{(B)} + H_3\overset{+}{N}CH_2COO^- \xrightarrow{-HCl} (B){-}NHCH_2COOH \xrightarrow[(DCC)]{p\text{-}O_2NC_6H_4OH}$$

$$(B){-}NHCH_2COOC_6H_4NO_2\text{-}p \xrightarrow[-(HOC_6H_4NO_2\text{-}p)]{H_3\overset{+}{N}CH(i\text{-}Pr)COO^-} (I) \xrightarrow{H_2/Pt} \text{الناتج}$$

see
أنظر جزء (أ)

فى عملية الأسترة أعلاه (DCC) عبارة عن سيكلوهكسيل —N=C=N— سيكلوهكسيل (ن،ن — ثنائى سيكلو هكسيل كربوداإميد) ، وهو عامل نازع للماء قوى يعطى مشتق اليوريا

سيكلو هكسيل —NH—C(=O)—NH— سيكلو هكسيل

(ج) (B)—NHCHCOOH + [t-BuO—C(=O)]—Cl ⟶

أنظر جزء (ب) — t-Butyl كلورو فورمات البيوتيل الثلاثى

$$\text{(B)—NHCH}_2\text{C(=O)—O—[C(=O)—O(}t\text{-Bu)]} \xrightarrow[-CO_2,\ t\text{-BuOH}]{H_3\overset{+}{N}CH(i\text{-Pr})COO^-} \text{(I)} \xrightarrow{H_2/Pt} \text{الناتج}$$

أنهيدريد مختلط — see أنظر جزء (أ)

٢٤ — ٥ البروتينات

البروتينات التى تبلغ أوزانها الجزيئية الملايين هى المكونات الرئيسية لجميع الخلايا الحية .

التصنيف :

١ — بواسطة نواتج التحلل :

(أ) البروتينات البسيطة تتحلل مائياً إلى الأحماض الأمينية فقط .

(ب) البروتينات المزدوجة تتحلل مائياً إلى أحماض أمينية ومواد غير ببتيدية تعرف باسم المجموعات البديلة **Prosthetic groups** وتشمل هذه المجموعات الأحماض النووية من البروتينات النووية **nucleoproteins** ، أو الكربوهيدرات من الجلايكوبروتينات أو المـــواد الملونة (مثل الهيمين والكلوروفيل) من الكروموبروتينات أو الدهون أو الليبيدات من الليبوبروتينات .

٢ — بواسطة التركيب :

(أ) البروتينات الليفية وهى تشبه الخيوط ولا تذوب فى الماء . ويشمل هذا النوع الفبروين **Fibroin** (الموجود بالحرير) والكيراتين (فى الشعر والجلد والريش الخ) ، والميوسين (فى أنسجة العضلات) .

(ب) البروتينات الكروية **Globular proteins** (الجلوبيولينات) وهى تنثنى على هيئة أشكال شبه كروية . وتذوب الجلوبيولينات فى الماء وفى محاليل الملح المخففة ، وهى تشمل جميع الأنزيمات والأجسام المضادة والبومين البيض والهيموجلوبين وكثير من الهرمونات مثل الأنسولين .

خواص البروتينات :

١ — الخواص المترددة . نقط التعادل الكهربية والألكتروفورية :

البروتينات ذات نقط تعادل كهربية مختلفة ، وهى تهاجر فى الخلية الكهروكيميائية إلى أحد الأقطاب (ويعتمد ذلك على شحناتها وأحجامها وأشكالها) بسرعات مختلفة . ويستخدم هذا الاختلاف فى السلوك فى الألكتروفورية لفصل وتحليل مخاليط البروتينات .

٢ – التحلل المـــائى :

تتحلل البروتينات مائياً إلى أحماض – الفا الأمينية بتسخينها مع الأحماض القوية المائية أو ، بمعاملتها عند درجة حرارة الغرفة ، بالأنزيمات الهاضمة مثل التربسين والبيبسين .

٣ – تغيير الطبيعة (التغير فى الخواص الطبيعية) :

تسبب الحرارة أو الأحماض القوية أو القواعد ، أو الأيثانول أو أيونات الفلزات الثقيلة ترسيباً لاانعكاسياً للبروتينات . وهذه العملية التى تعرف بتغيير الطبيعة يمكن تمثيلها بتخثر زلال البيض (الألبومين) وتجمده بالحرارة . ويؤدى تغير الطبيعة إلى إتلاف النشاط الفسيولوجى للبروتينات .

تركيب البروتينات :

يحدد تتابع الأحماض الأمينية وعددها التركيب الأولى للبروتينات . وينشأ التركيب الثانوى من الهيئات الفراغية المختلفة التى تتخذها سلاسل البروتين . والتركيب الثانوى الشائع المسمى حلزون – الفا α-helix عبارة عن ترتيب حلزونى يتم الاحتفاظ به بواسطة الروابط الهيدروجينية بين ذرة هيدروجين مجموعة أميد وذرة أكسجين مجموعة كربونيل تفصلهما أربع روابط ببتيدية . وهذه الحلزونات قد تكون يمينية أو يسارية الالتفاف . وأفضل طريقة لتعيين التركيب الثانوى للبروتينات هى بتحليلها بأشعة – إكس .

مسألة ٢٤ – ٢٦ ماهو حمض الفا الأمينى الذى يستطيع أن يكون رباطاً عابراً بين سلاسل الببتيد ؟

• السستايين . وتوجد روابط السستايين كذلك بين الأجزاء البعيدة من نفس السلسلة .

سلسلة أ ———C—C—N———Cy———Cy———

رباط عابر

سلسلة ب ———C—C—N———

مسائل اضافية

مسألة ٢٤ – ٢٧ كم عدد الببتيدات الثنائية التى يمكن تخليقها من الجلايسين والألانين ؟

• أربعة : Gly. Gly ، Ala. Ala, Ala. Gly, Gly. Ala.

مسألة ٢٤ – ٢٨ اكتب كل تتابعات الأحماض الأمينية الممكنة لببتيد ثلاثى صيغته الأولية Ala₂ Gly .

• Ala.Gly.Ala ، Gly.Ala.Ala, Ala. Ala. Gly

مسألة ٢٤ – ٢٩ اكتب الصيغة التركيبية لمركب تايروزيل جلايسيل الأنين .

$$HO-C_6H_4-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-\underset{O}{\overset{}{C}}-\overset{H}{N}-CH_2-\underset{O}{C}-\overset{H}{N}-\overset{CH_3}{CH}-COO^-$$

مسألة ٢٤ – ٣٠ تعرف على المركبات (I) ، (II) ، (III) .

$$(I) + H_3\overset{+}{N}CHMeCOO^- \xrightarrow{NaOH} CH_3CONHCHMeCOO^-Na^+$$

$$(II) + HONO \longrightarrow N_2 + HOCH_2CH(n\text{-}Pr)COOH$$

$$(III) + NH_3 + H_2 \longrightarrow MeCH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$$

(I) $(CH_3CO)_2O$; (II) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH(n\text{-}Pr)COO^-$; (III) $MeCOCOOH$

مسألة ٢٤ – ٣١ تعرف على المركبات من (I) إلى (IV) .

$$C_6H_4(CO)_2N^-K^+ \xrightarrow{(I)} (II) \xrightarrow{hydrolysis} H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$$

$$PhCOOH \xrightarrow{PCl_3} (III)$$

$$H_3\overset{+}{N}CH_2COO^- + (III) \longrightarrow (IV)$$

• (I) برومو أسيتات الأثيل (أو أي هالو اسيتات) . (II) $PhthN—CH_2—COOC_2H_5$ (مسألة ٢٤ – ١(جـ)).
(III) $PhCOCl$ (IV) حمض هيبوريك ، $PhCONHCH_2COOH$.

مسألة ٢٤ – ٣٢ اكتب الصيغ التركيبية للمركبات العضوية الرئيسية من (I) إلى (XIV) .

(أ) $$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3F + H_3\overset{+}{N}-\overset{COO^-}{CH}-CH_2-CH_2-S-CH_3 \longrightarrow (I)$$

(ب) $$Ph-N{=}C{=}S + (CH_3)_2CHCH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 \xrightarrow{OH^-} (II) \xrightarrow{H^+} (III)$$

(جـ) $$2\,Ph-COCl + {}^-OOCCH(\overset{+}{N}H_3)(CH_2)_4NH_2 \xrightarrow{OH^-} (IV)$$

(د) $$C_6H_5CH_2-\underset{}{CH}(\overset{+}{N}H_3)-COO^- + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{OH^-} (V)$$

(هـ) $$\text{4-HO-pyrrolidinium-2-}COO^-\ (\overset{+}{N}H_2) + C_2H_5OH \xrightarrow{HX} (VI)$$

(و) $${}^-OOC-CH(NH_2)(CH_2)_4NH_2 \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \left\{\begin{matrix}(VII)\\ \updownarrows \\ (VIII)\end{matrix}\right\} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (IX) \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (X)$$

(ز) $${}^-OOC-CH(NH_2)CH_2COO^- \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (XI) \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \left\{\begin{matrix}(XII)\\ \updownarrows \\ (XIII)\end{matrix}\right\} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (XIV)$$

(أ)* $2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3\text{—NH—CH(COOH)—CH}_2\text{—CH}_2SCH_3$ (I)

(ب) $HO\text{—}C(=O)\text{—}CHCH(CH_3)_2\text{—NH—}C(=S)\text{—}N(H)\text{—Ph}$ (II)

$Ph\text{—}N\text{—}C(=O)\text{—}CHCH(CH_3)_2\text{—}NH\text{—}C(=S)$ (ring) (III)

(جـ) $PhCO\text{—NH—}CH(COO^-)(CH_2)_4\text{—NH—COPh}$ (IV)

(د) $C_6H_5CH_2\text{—}CH(COO^-)\text{—NH—CO—CH}_3$ (V)

(هـ) HO-pyrrolidinium ring, $COOC_2H_5$, $\overset{+}{N}H_2$ (VI)

(و) $(VII)\ ^-OOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)(CH_2)_4NH_2 \rightleftharpoons (VIII)\ ^-OOC\text{—}CH(NH_2)(CH_2)_4\overset{+}{N}H_3$ $\rightleftharpoons$ $^-OOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)(CH_2)_4\overset{+}{N}H_3$ (IX) $\rightleftharpoons$ $HOOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)(CH_2)_4\overset{+}{N}H_3$ (X)

(ز) $^-OOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}CH_2COO^-$ (XI) $\rightleftharpoons$ [(XII) $^-OOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}CH_2COOH \rightleftharpoons$ (XIII) $HOOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}CH_2COO^-$] $\rightleftharpoons$ $HOOC\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}CH_2COOH$ (XIV)

مسألة ٢٤ – ٣٣ مبتدئاً بحمض أسيتاميد ومالونيك ، كيف تحضر فنيل الانين ؟

• $HC(COOEt)_2NHCOCH_3 \xrightarrow[2.\ PhCH_2Cl]{1.\ NaOEt} PhCH_2\text{—}C(COOEt)_2\text{—NHCOCH}_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} PhCH_2\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}COO^-$

مسألة ٢٤ –٣٤ استخدم بارا – ميثوكسي طولوين وأى كواشف أخرى لازمة لتحضير تايروزين .

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_3 \xrightarrow[uv]{Br_2} p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2Br \xrightarrow{Na^+\bar{C}H(COOEt)_2} p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2\text{—}CH(COOEt)_2 \xrightarrow[3.\ heat]{1.\ NaOH\quad 2.\ H_3O^+}$$

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2CH_2COOH \xrightarrow[2.\ NH_3\,(excess)]{1.\ Br_2/P} p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^- \xrightarrow[-CH_3Br]{conc.\ HBr,\ \Delta}$$

$$p\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(\overset{+}{N}H_3Br^-)COOH \xrightarrow{OH^-} p\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$$

تايروزين

لايمكن استخدام $p\text{-}CH_3C_6H_4OH$ نفسه وإلا أدى ذلك إلى برومة الحلقة كما أن ذرة الهيدروجين الحمضية فى OH كانت ستحول كربانيون المالونات القاعدى إلى استر المالونيك .

مسألة ٢٤ – ٣٥ كيف تحضر جلايسيل الانيل تايروزين من الأحماض الأمينية الحرة بطريقة الكربوبنزوكسى ؟

$$C_6H_5CH_2OCOCl + \underbrace{H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-}_{Gly} \longrightarrow C_6H_5CH_2OCO\underbrace{NHCH_2COOH}_{Gly} \xrightarrow[DCC]{alanine}$$

$$C_6H_5CH_2OCO\underbrace{NHCH_2CO}_{Gly}\underbrace{NHCH(CH_3)COOH}_{Ala} \xrightarrow[DCC]{tyrosine}$$

$$C_6H_5CH_2OCO\underbrace{NHCH_2CO}_{Gly}\underbrace{NHCH(CH_3)CO}_{Ala}\underbrace{NH\ldots COOH}_{Tyr} \xrightarrow{H_2/Pd} C_6H_5CH_3 + CO_2 + Gly.Ala.Tyr$$

(DCC ، مسألة ٢٤ – ٢٥ (ب) ، يكون ببتيد من الحمض نفسه)

مسألة ٢٤ – ٣٦ كيف تحضر فالين من (أ) كحول الأيسوبيوتيل بتفاعل ستريكر ، (ب) بتخليق استر المالونيك .

(أ)

$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[heat]{Cu} (CH_3)_2CHCH{=}O \xrightarrow[NaCN]{NH_4Cl} (CH_3)_2CH\text{—}CH(NH_2)CN \xrightarrow{H_3O^+} (CH_3)_2CH\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)COO^-$$

فالين

(ب)

$$(CH_3)_2CHBr \xrightarrow{Na^+\bar{C}H(COOR)_2} (CH_3)_2CHCH(COOR)_2 \xrightarrow[3.\ Br_2/P\quad 4.\ NH_3\,(ex)]{1.\ NaOH,\ heat\quad 2.\ HCl} (CH_3)_2CH\text{—}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{—}COO^-$$

فالين

مسألة ٢٤ – ٣٧ ماذا يحدث عند إمرار تيار كهربائى خلال محلول مائى منظم عند pH = ٦,٠ يحتوى على الألانين (٦,٠) ، حمض الجلوتاميك (٣,٢) والأرجنين (١٠,٧) ؟ نقط التعادل الكهربى موضحة بين الأقواس .

• يوجد حمض الجلوتاميك على هيئة أنيون ، وهو يهاجر إلى الأنود . الأرجنين كاتيون ويهاجر إلى الكاثود . أما الألانين فهو أيون ثنائى القطبية ويبقى متوزعاً بانتظام فى المحلول .

مسألة ٢٤ – ٣٨ استخدم DNFB (ص ٥١٠) لتمييز بين Lys.Gly ، Gly.Lys.

•
$$DNFB + H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4CH(NH_2)CONHCH_2COO^- \longrightarrow \underset{DNP\ \ DNPNH}{HN(CH_2)_4CHCONHCH_2COOH} \xrightarrow{H_3O^+}$$
Lys.Gly

$$\underset{DNP\ \ DNPNH}{HN(CH_2)_4CHCOOH} + \underset{\text{جلايسين}}{H_3\overset{+}{N}CH_2COOH}$$

ترتبط مجموعتا الأمين α ، ε مع DNP.

$$DNFB + H_2NCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-\underset{H}{\overset{COO^-}{C}}(CH_2)_4\overset{+}{N}H_3 \longrightarrow H-\underset{DNP}{N}CH_2\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}\overset{COOH}{C}H(CH_2)_4-\underset{DNP}{N}H \xrightarrow{H_3O^+}$$
Gly.Lys

$$\underset{DNP}{HN}CH_2COOH + HOOC-\underset{^+NH_3}{C}H(CH_2)_4\underset{DNP}{NH}$$

وبعد أن يتحلل مائياً مشتق DNP لمركب Gly.Lys ، يحتوى كلا الحمضين الأمينين على مجموعة DNP مرتبطة فى كل منهما . ومع ذلك ، يكون الحمض الأمينى الذى ترتبط فيه مجموعة DNP مع مجموعة الأمين αNH_2 (فى هذه الحالة الجلايسين) هو الحمض الأمينى ذو مجموعة NH_2 الطرفية . وعندما يكون أحد الأحماض ثنائية الأمين أحادية الكربوكسيل جزءاً من السلسلة الببتيدية ، ولكنه لايقع فى الطرف الأمينى ، فإنه يكون مشتقاً مع DNP ولكن ليس عند مجموعة αNH_2 .

مسألة ٢٤ – ٣٩ تتكون كل من Ala.Gly ، Gly.Ala ضمن نواتج التحلل المائى لببتيد الخماسى Gly_3,Ala,Phe اذكر تركيبين محتملين إذا كانت هذه المادة لايتصاعد منها النتروجين مع HONO (طريقة فان سلايك) .

• بما أننا لانحصل على النتروجين ، فلاتوجد هناك مجموعة NH_2 حرة ، ويجب أن يكون المركب ببتيدا حلقياً وتتابعه الجزئى Gly.Ala.Gly ويمكن وضع وحدات Phe ، Gly الباقية فى تتابعين لتعطى

Gly.Ala.Gly أو Gly.Ala.Gly
Phe.Gly Gly.Phe

مسألة ٢٤ – ٤٠ ماهى الأحماض الأمينية المذكورة فى جدول ٢٤ – ١ التى لايمكن لها أن تشترك فى تكوين الروابط الهيدروجينية . فى تركيب حلزون – ألفا للبروتينات ؟

• برولين وهيدروكسى برولين . وكلاهما أمين ٢° ، وبعد تكوين الرابطة الببتيدية لايتبقى بها ذرة هيدروجين متصلة بذرة النتروجين لتساهم فى تكوين الرابطة الهيدروجينية .

مسألة ٢٤ – ٤١ كيف تفسر نوعية الكيمياء الفراغية للأنزيمات مع المواد الكيرالية ؟

• نظراً لأن الأنزيمات عبارة عن بروتينات متكونة من أحماض أمينية نشيطة ضوئياً ، فإن الأنزيمات نفسها تصبح ذات نشاط ضوئى وبذلك فهى تتفاعل مع أنانتيومر واحد فقط من المادة الكيرالية .

مسألة ٢٤ – ٤٢ اشرح كيف يؤدى مايلى إلى تغيير طبيعة البروتينات : (أ) Pb^{2+} ، Ag^+ (ب) EtOH ؛ (جـ) يوريا ؛ (د) الحرارة .

• (أ) تكون كاتيونات الفلزات الثقيلة المذكورة أملاحاً غير ذائبة مع مجموعات COO^- الحرة . (ب) يتدخل EtOH فى الروابط الهيدروجينية وذلك بتقديم ذرة الهيدروجين المنافسة الخاصة به . (جـ) اليوريا مستقبل جيد للرابطة الهيدروجينية ، وهى تتدخل فى تكوين الروابط الهيدروجينية فى البروتينات . (د) تتسبب الحرارة فى زيادة الهيئات الفراغية العشوائية فى البروتين . وهى تقلل من أعداد الهيئة الفراغية اللازمة لتكوين الحلزون .

الفصل الخامس والعشرون

السكربوهيدرات

٢٥ ــ ١ مقدمــــة

الكربوهيدرات (السكريات) عبارة عن الدهيدات اليفاتية متعددة الهيدروكسيل (الدوزات) أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل (كيتوزات) أومركبات يمكن أن تتحلل مائياً إليها . ويميز المقطع « أوز ose — » هذه المجموعة من المركبات .

ويتكون السكر الأحادى D—(+) — جلوكوز ، وهو الدوهكسوز ، بواسطة النباتات فى عملية التخليق الضوئى ، وهو يتحول إلى عديدة السكريات السليولوز والنشا . وتعرف السكريات البسيطة باسم السكر .

مسألة ٢٥ – ١ صنف السكريات الأحادية التالية :

(أ) $CH_2(OH)—C(=O)—CH_2—OH$

(ب) $HO—CH_2—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH=O$

(جـ) $HO—CH_2—CH(OH)—C(=O)—CH(OH)—CH_2—OH$

يبين عدد ذرات الكربون فى السلسلة بالمقطع ثنائى di « أو » ثلاثى tri « الخ » (أ) كيتوترايوز ، (ب) الدوهكسوز ، (جـ) كيتوبنتوز .

مسألة ٢٥ – ٢ (أ) اكتب الصيغة التركيبية لكل من (i) الدوترايوز ، (ii) كيتوهكسوز

(ب) اكتب صيغاً جزيئية لكل من (i) سكر ثلاثى هكسوز ، (ii) عديد سكريات بنتوز .

(جـ) ماهى الصيغة العامة لمعظم الكربوهيدرات ؟

(أ) (i) $HO—CH_2—CH(OH)—CH=O$

(ii) $HO—CH_2—C(=O)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH_2OH$

(ب) نظراً لأن

ن مول من سكر أحادى = ١ مول عديد سكريات + (ن – ١) مول H_2O فإننا نحصل على :

(i) ن = ٣ ، $C_{18}H_{32}O_{16}$ ؛ (ii) $(C_5H_8O_4)_n$

(جـ) $C_x(H_2O)_y$. هذه الصيغة تمثل الإسم « الكربوهيدرات »

مسألة ٢٥ – ٣ استنتج التركيب العام للجلوكوز من البيانات التالية . (أ) التكوين العنصرى هو C= ٤٠,٠٪ ، H= ٦,٧٪ ،

O = ٥٣,٣٪ . (ب) يتجمد محلول من ١٨ جم فى ١٠٠ جم ماء عند – ١,٨٦° م . (جـ) الأكسدة المعتدلة مع Br_2/H_2O أو $Ag(NH_3)_2^+$ (كاشف تولن) أو متراكب النحاس Cu^{2+} (طرطرات) (اختبار فهلنج) تعطى حمض كربوكسيل يحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون . (د) يتفاعل هذا الحمض . وهو حمض جلايكونيك ، مع HI ، P ليعطى حمض ع – هكسانويك . (هـ) يتفاعل مول واحد من الجلوكوز مع ٥ مول من Ac_2O ليكون استر . (و) تعطى الأكسدة النشيطة للجلوكوز بواسطة حمض النتريك حمضاً ثنائى الكربوكسيل (حمض جلايكاريك glycaric acid) يحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون . (ز) يعطى اختزال الجلوكوز بواسطة N_2/Ni أو Na/Hg ناتجاً يتفاعل مع ٦ مول من Ac_2O .

•(أ) النسبة المولارية للكربون والهيدروجين والأكسجين فى الجلوكوز هى :

$$\frac{٤٠,٠}{١٢} = ٣,٣٣ \qquad \frac{٦,٧}{١} = ٦,٧ \qquad \frac{٥٣,٣}{١٦} = ٣,٣٣$$

وهكذا تكون $C:H:O$ = ١ : ٢ : ١ ، والصيغة الأولية هى CH_2O (ولها كتلة مولارية ٣٠ جم مول$^{-1}$) .
(ب) ١٨ جم (٠,٠١٨ كجم) فى ١٠٠ جم (٠,١ كجم) من الماء تعطى ΔT_f قيمتها ١,٨٦ K ، وبما أن k_f الماء تساوى ١,٨٦ $K\ kgmol^{-1}$ فإن الكتلة المولارية للجلوكوز هى :

$$M = \frac{k_f w}{T_f W} = \frac{(١,٨٦)\ (٠,٠١٨)}{(١,٨٦)\ (٠,١\ \ )} = ٠,١٨٠\ \ kgmol^{-1}$$

أى أن M الجلوكوز = ١٨٠ جم مول$^{-1}$ = $M \times 6$ المجموعة CH_2O .
وهكذا يكون الجلوكوز هو $C_6H_{12}O_6$. (جـ) يحتوى الجلوكوز على مجموعة $HC{=}O$ التى تتحول بالأكسدة المعتدلة إلى $COOH$. (د) توجد ذرات الكربون الست فى الجلوكوز فى تتابع على هيئة سلسلة (لاتوجد ذرات كربون متفرعة) . (هـ) يحتوى الجلوكوز على خمس مجموعات OH يجرى استلتها إلى خماسى الاسيتات . (و) احدى مجموعات OH عبارة عن مجموعةأولية ١° ، بما أنه قد تم أكسدتها إلى $COOH$ فى نفس الوقت مع CHO (ز) تختزل CHO إلى CH_2OH معطية مركباً يحتوى على ست مجموعات هيدروكسيل (جلايكيتول glykitol) والتركيب العام للجلوكوز هو
. $HOCH_2CHOHCHOHCHOHCHOHCHO$

$$\text{Fructose} \xrightarrow{HCN} \xrightarrow{H_3O^+} \xrightarrow{HI/P} CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$$

مسألة ٢٥ – ٤ (أ) يدخل السكر الأحادى D – (–) – فركتوز فى التفاعلات المتتابعة

(٢٧٤٦)

صنف الفركتوز (ب) ماهو الحمض الكربوكسيل الذى يتكون عند تعريض الجلوكوز إلى نفس التتابع ؟

• (أ) الفركتوز عبارة عن هكسوز ، ونظراً لأن الناتج النهائى يحتوى على سبع ذرات من الكربون ، فإن واحدة منها نشأت عن إضافة HCN إلى مجموعة الكربونيل $C{=}O$ ، ومنشأ مجموعة الكربوكسيل $COOH$ هو CN التى أضافت إلى $C{=}O$. وترتبط مجموعة $COOH$ بذرة الكربون التى كانت أصلاً ذرة كربون مجموعة الكربونيل . والفركتوز هو ٢ – كيتوهكسوز ، والتتابع هو :

٢ – كيتوهكسوز		سيانوهيدرين		حمض هيدروكسيل		حمض ٢ – مثيل هكسانويك
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		CH_3
$C{=}O$	$\xrightarrow{HCN}$	$HO{-}C{-}CN$	$\xrightarrow{H_3O^+}$	$HO{-}C{-}COOH$	$\xrightarrow{HI/P}$	$H{-}C{-}COOH$
$(CHOH)_3$		$(CHOH)_3$		$(CHOH)_3$		$(CH_2)_3$
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		CH_3

(ب) يعطى الجلوكوز بنفس التتابع ، حمض ، ٤ — هبتانويك .

مسألة ٢٥ — ٥ (أ) كم عدد ذرات الكربون الكيرالية فى مركب تعطى من (i) الدوهكسوز ($C_6H_{12}O_6$) (ii) ٢ — كيتوهكسوز ؟ (ب) كم عدد الأيسومرات الفراغية التى ينبغى أن يوجد عليها الدوهكسوز ؟

● (i) أربعة $HO\overset{6}{C}H_2\underset{*}{\overset{5}{C}}HOH\underset{*}{\overset{4}{C}}HOH\underset{*}{\overset{3}{C}}HOH\underset{*}{\overset{2}{C}}HOH\overset{1}{C}HO$ (ii) ثلاثة $HO\overset{6}{C}H_2\underset{*}{\overset{5}{C}}HOH\underset{*}{\overset{4}{C}}HOH\underset{*}{\overset{3}{C}}HOH\overset{2}{C}O\overset{1}{C}H_2OH$

(ب) توجد أربع ذرات كربون كيرالية مختلفة ، ٢^٤ = ١٦ أيسومر فراغى .

٢٥ — ٢ الخواص الكيميائية للسكريات الأحادية

١ — الأكسدة (أنظر مسألة ٢٥ — ٣ (جـ) ، (و) ، ص ٥٢٠ ، ٥٢١)

٢ — التفاعل فى وجود قاعدة

مسألة ٢٥ — ٦ (أ) اشرح كيف ينشأ الاتزان فى المحلول القاعدى بين ألدوز وايبمر "epimer" C^2 الناشىء عنه (دياستيريومر ذو هيئة مختلفة عند إحدى ذرات الكربون الكيرالية) و ٢ — كيتوز .

(ب) هل سيعطى الفركتوز اختبار فهلنج الموجب الذى يجرى فى المحلول القلوى ؟

● (أ) فى المحاليل القلوية ، تدخل كل من الألدوزات والكيتوزات فى عملية تحول توتوميرى وهى تعطى وسيطاً مشتركاً « إين دايول » وتنشأ حالة الاتزان التالية :

chiral, sp^3 (→ C^2) ; achiral, sp^2

H—C=O ; H—C^2—OH ; H—C—OH (الدوز) ⇌ H—C—OH ; C—OH (double bond) ; H—C—OH (إين دايول) ⇌ H—C(H)—OH ; C=O ; H—C—OH (كيتوز)

وعند إعادة تكوين الألدوز من الإين دايول يستطيع البروتون H^+ أن يهاجم ذرة الكربون C^2 ، وهى لا كيرالية الآن ، من كلا جانبى الرابطة الثنائية ليعطى أيبمرات C^2 .

chiral, sp^3

H—C—OH ; C—OH (double bond) ; H—C—OH (إين دايول) ⇌ H—C=O ; H—C—OH ; H—C—OH + H—C=O ; HO—C—H ; H—C—OH (الدوزات C^2 أيبمرية)

(ب) بما أن الفركتوز يدخل فى تحول أيسوميرى إلى ألدوز (جلوكوز) فى وجود قاعدة ، فهو يعطى اختباراً موجباً :

طرطرات النحاسيك (محلول أزرق) $\xrightarrow{OH^-}$ Cu_2O ⟵ (صلب أحمر) .

٣ — الاختزال إلى الجلايكيتولات (مسألة ٢٥ — ٣ (ز)) .

مسألة ٢٥ – ٧ ماهى نواتج تفاعل $(I)\ HO\overset{6}{C}H_2(CHOH)_4\overset{1}{C}HO$

$$(II)\ HO\overset{6}{C}H_2(CHOH)_3-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{C}H_2OH$$

مع كل من (أ) Br_2+H_2O ، (ب) HNO_3 ، (جـ) HIO_4 ؟

II	I
لايحدث تفاعل (لاتتأكسد الكيتونات)	(أ) $HOCH_2(CHOH)_4COOH$
$HOOC(CHOH)_3-C(=O)-COOH$ (تتفاعل $1OH°$)	(ب) $HOOC(CHOH)_4COOH$
$\overset{6}{C}H_2{=}O + 3HCOOH + \overset{2}{C}O_2 + \overset{1}{C}H_2{=}O$	(جـ) $\overset{6}{C}H_2{=}O + 4HCOOH + H\overset{1}{C}OOH$

مسألة ٢٥ – ٨ يختزل الجلوكوز إلى جلايكيتول واحد ، ويختزل الفركتوز إلى اثنين من الأيبمرات ، ويكون واحد من هذه الأيبمرات مشابهاً لجلايكيتول الناتج من الجلوكوز . فسر ذلك على ضوء الهيئات الفراغية .

* عند تحويل CHO إلى CH_2OH فى الجلوكوز لاتتكون ذرة كربون كيرالية جديدة ، أما فى الفركتوز فإن ذرة كربون مجموعة الكربونيل (C^2) تصبح كيرال وتوجد بذلك هيئتان فراغيتان ونحصل على أيبمرات .

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ \diagdown \\ C{=}O \\ \diagup \\ R' \end{matrix} \longrightarrow H-\overset{CH_2OH}{\underset{R'}{C^*}}-OH \;+\; HO-\overset{CH_2OH}{\underset{R'}{C^*}}-H$$

وذرات الكربون الكيرالية C^3،C^4،C^5 (أنظر مسألة ٢٥ – ٥ (أ)) تتشابه هيئاتها الفراغية فى كل من الجلوكوز والفركتوز والجلايكيتولات المتماثلة نفس الهيئة الفراغية كذلك عند ذرة الكربون C^2 .

٤ – تدهور روف (فقد ذرة كربون واحدة) Ruff Degradation

$$\underset{\text{الدوهكسوز}}{\begin{matrix} H-C{=}O \\ | \\ (H-C-OH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} \xrightarrow[H_2O]{Br_2} \underset{\text{حمض جلايكونيك}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ (H-C-OH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} \xrightarrow{Ca^{2+}} \begin{matrix} COO^-\tfrac{1}{2}Ca^{2+} \\ | \\ (H-C-OH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{H_2O_2} \underset{\text{الدوبنتوز}}{\begin{matrix} H-C{=}O \\ | \\ (H-C-OH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}}$$

٥ – طريقة كيلياني – فيشر لزيادة الكربون Kiliani-Fischer Step-up Method

$$\text{H–C=O, H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH} \xrightarrow{HCN,\ NaCN}$$

$$\text{CN, H–C–OH, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH} \xrightarrow{H_3O^+} \text{COOH, H–C–OH, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-H_2O} \text{lactone} \xrightarrow[CO_2]{Na\text{-}Hg} \text{H–C=O, H–C–OH, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH}$$

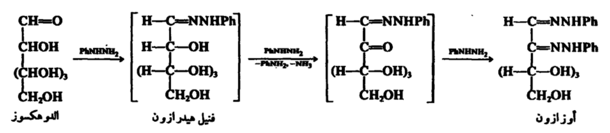
+

$$\text{CN, HO–C–H, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH} \xrightarrow{H_3O^+} \text{COOH, HO–C–H, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-H_2O} \text{lactone} \xrightarrow[CO_2]{Na\text{-}Hg} \text{H–C=O, HO–C–H, (H–C–OH)}_3\text{, H–C–OH, CH}_2\text{OH}$$

الدهكسوز — سيانوهيدرين — أحماض جلايكونيك — جلايكونولاكتونات — الدوهبتوزات

دياستيريومرية وأبيمرية

٦ – التفاعل مع فنيل هيدرازين . تكوين الأوزازون



مسألة ٢٥ – ٩ الألدوهكسوزات الأبيمرية —C^2 ، الجلوكوز والمانوز ، تعطى نفس الأوزازون الناتج عن الفركتوز . اكتب المعادلات الدالة على ذلك ثم وضح أهمية الهيئات الفراغية .

* بما أن المانوز والجلوكوز أبيمرات C^2 فهما يتشابهان عند C^3 ، C^4 ، C^5 ، C^6 ، وهى أجزاء الجزىء التى لاتتغير أثناء تكوين الأوزازون . وذرة الكربون الكيرالية C^2 التى تختلف فى كل من الهكسوزين ، تفقد كيراليتها فى الأوزازون وتصبح متماثلة فى كل من المانوز والجلوكوز . وتعطى ٢ – كيتوهكسوزات أوزازونات تم فيها أكسدة مجموعة CH_2OH على ذرة الكربون C^1 . وتوضح الأجزاء المتماثلة داخل مربعات فيما يلى :

$$\text{CHO, H–C–OH, [(CHOH)}_3\text{, CH}_2\text{OH]} \quad or \quad \text{CHO, HO–C–H, [(CHOH)}_3\text{, CH}_2\text{OH]} \quad or \quad \text{CH}_2\text{OH, C=O, [(CHOH)}_3\text{, CH}_2\text{OH]} \xrightarrow{3PhNHNH_2} \text{H–C=NNHPh, C=NNHPh, [(CHOH)}_3\text{, CH}_2\text{OH]}$$

جلوكوز — مانوز — فركتوز — نفس الأوزازون

أبيمرات – C^2

مسألة ٢٥ — ١٠ تتحول الأوزازونات بواسطة البنزالدهيد PhCHO إلى مركبات ١،٢ — ثنائى الكربونيل تعرف باسم أوزونات . استخدم هذا التفاعل لتحويل الجلوكوز إلى الفركتوز .

H—C=O / H—C—OH / (H—C—OH)$_3$ / CH$_2$OH (جلوكوز) $\xrightarrow{3PhNHNH_2}$ H—C=NNHPh / C=NNHPh / (H—C—OH)$_3$ / CH$_2$OH (أوزازون) $\xrightarrow[(-2\,PhCH=NNHPh)]{PhCHO}$ H—C=O / C=O / (H—C—OH)$_3$ / CH$_2$OH (أوزون) $\xrightarrow{Zn,\,HAc}$ CH$_2$OH / C=O / (H—C—OH)$_3$ / CH$_2$OH (فركتوز)

تختزل CHO — بدلا من C=O فى الأوزون .

٢٥ — ٣ الدليل على تكوين الهيمى اسيتال ممثلا فى الجلوكوز

١ — بعض اختبارات الألدهيد السالبة :

لايعطى الجلوكوز ناتج إضافة مع البيكبريتيت ولا يعطى لوناً قرمزياً مع كاشف شيف

٢ — الدوران المتبادل : *mutarotation*

يوجد (+) جلوكوز فى الطبيعة على شكلين : درجة انصهاره = ١٤٦°م ، $[\alpha]_D$ = + ١١٢° ، درجة انصهاره = ١٥٠°م ، $[\alpha]_D$ = + ١٩° . ويتغير الدوران النوعى لكل منهما (دوران متبادل) فى الماء حتى يصل فى كل منهما إلى قيمة ثابتة هى + ٥٢،٧° .

٣ — تكون الأسيتال (جلايكوزيد) :

بخلاف الألدهيدات النمطية ، يتفاعل الجلوكوز مع مول واحد فقط من الكحول ROH فى وجود HCl الجاف ليعطى اثنين من الأسيتالات الأيسومرية (الكيل جلايكوزيدات) . أنظر مسألة ١٥ — ٢٥ .

ولتفسير النتائج السابقة ، يفترض وجود الجلوكوز على هيئة هيمى اسيتال حلقى فى حالة اتزان مع كمية صغيرة من الألدهيد ذى السلسلة المفتوحة . وتكون ذرة الكربون C^1 فى الهيمى اسيتال كيرالية ، ويكون هناك دياستيريومران (أنومرات) محتملان .

H—C^1=O / H—C—OH / HO—C—H / H—C—OH / H—C^5—OH / CH$_2$OH
جلوكوز
(سلسلة مفتوحة)

⇌ H—C^1—OH ... O ... C^5 $\xrightarrow{CH_3OH/dry\ HCl}$ H—C^1—OCH$_3$ ... O ... C^5

الفا — جلوكوز : $[\alpha]_D$ = + ١١٢
OH-C^1 على الجانب الأيمن

مثيل الفا — جلوكوزيد

⇌ HO—C^1—H ... O ... C^5 $\xrightarrow{CH_3OH/dry\ HCl}$ CH$_3$O—C^1—H ... O ... C^5

بيتا — جلوكوز : $[\alpha]_D$ = + ١٩°
HO-C^1 على الجانب الأيسر

مثيل بيتا — جلوكوزيد

أنومرات الهيمى أسيتال

مسألة ٢٥ – ١١ لماذا تعطى الألدوزات اختبارات موجبة لفهلنج ولتفاعلات الأوزازون ، ولكنها تعطى اختبارات سالبة مع كل شيف والبيكبريتيت ؟

* هذه التفاعلات تعطية بالنسبة لمجموعة الألدهيد CHO . وكل من تفاعلات شيف والبيكبريتيت تفاعلات انعكاسية ، وعند الاتزان يفضل الهيمى اسيتال غير المتفاعل . وبما أن تفاعلات الأوزازون وفهلنج تفاعلات لا انعكاسية ، فإن الاتزان يزاح لاستعادة التركيز المنخفض (٠,٠٢٪) للألدهيد ذى السلسلة المفتوحة بمجرد حدوث بعض التفاعل ، وفى نهاية الأمر يتفاعل جميع الألدوز .

مسألة ٢٥ – ١٢ لا تتفاعل الجلايكوزيدات مع كل من كاشفى فهلنج وتولن كما أنها لا تبدى ظاهرة الدوران المتبادل . علل ذلك .

* الجلايكوزيدات عبارة عن أسيتالات وهى تكون ثابتة فى المحاليل القاعدية لفهلنج وتولن وفى المحاليل المائية المستخدمة فى الدوران المتبادل . والجلايكوزيدات ليس لها قدرة على الاختزال . .

مسألة ٢٥ – ١٣ احسب النسب المئوية لكل من الفا – وبيتا – جلوكوز التى توجد فى خليط متزن دورانه + ٥٢,٧° .

* لنفترض أن أ ، ب هما الكسران الجزئيان لكل من أنومرات – الفا ، وبيتا . وبحل المعادلات الجدية التالية .

أ + ب = ١

١١٢° أ + ١٩° ب = ٥٢,٧°

ينتج أ × ١٠٠ ٪ = ٣٦,٢ ٪ ، ب × ١٠٠ ٪ = ٦٣,٨ ٪

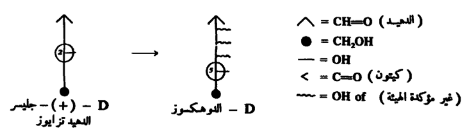
مسألة ٢٥ – ١٤ تعطى أستلة الجلوكوز أيسومرين من الأسيتات الخماسية وهما لا يتفاعلان مع فنيل هيدرازين أو مع محلول تولن . علل ذلك .

* تتم أستلة مجموعة OH المتصلة بذرة الكربون C^1 وذلك بدلا من مجموعة OH التى تكون الحلقة . وبما أنه يتم منع الاتزان مع الألدهيد ذى السلسلة المفتوحة ، فان هذه التفاعلات تكون سالبة .

٢٥ ـــ ٤ الكيمياء الفراغية للجلوكوز

مسألة ٢٥ – ١٥ تكون كل من (+) جلوكوز ، (+) مانوز ، (+) جلاكتوز من بين الهكسوزات التى يتم فصلها بعد إجراء ثلاث زيادات الكربون بطريقة كيليانى – فيشر (ص ٥٢٤) على D – (+) – جليسرالدهيد (ص ٥٢٤) . هل تنتمى هذه الهكسوزات إلى عائلة D أو L ؟

* لا تتغير هيئة C^2 الكبرالية فى الجليسرالدهيد (جليسروز) أثناء عملية زيادة الكربون وتصبح هذه الذرة C^5 فى (+) – جلوكوز ، (+) – مانوز ، (+) – جلاكتوز . وتحدد الهيئة الفراغية لذرة الكربون C^5 العائلة التى تنتمى إليها المادة الكربوهيدراتية ، وهذه السكريات الأحادية عبارة عن سكريات D. أنظر شكل ٢٥ – ١ .



(شكل ٢٥ – ١)

مسألة ٢٥ – ١٦ اكتب الصيغ المختزلة لكل من (أ) التتروزات المحضرة من L – جليسروز بتخليق كيلياني – فيشر ، (ب) أنانتيومراتها .

* أنظر شكل ٢٥ – ٢

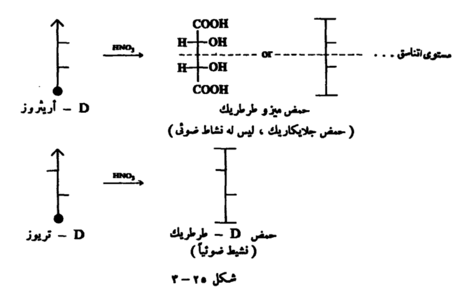
(أ) L – جليسروز ⟵ L – أريثروز + L – ثريوز

(ب) D – أريثروز D – ثريوز

شكل ٢٥ – ٢

مسألة ٢٥ – ١٧ بين كيف يمكن استخدام الأكسدة بواسطة HNO_3 التميز بين D – أريثروز و D – ثريوز ؟

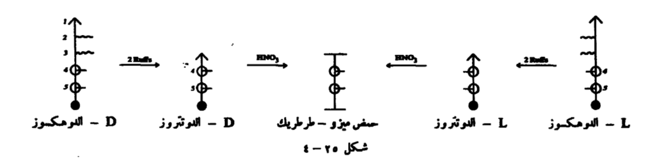
* أنظر شكل ٢٥ – ٣



شكل ٢٥ – ٣

مسألة ٢٥ – ١٨ عند إجراء تدهور روف مرتين على الدوهكسوز يتكون الدوتتروز الذى يعطى حمض ميزو طرطريك عند أكسدته بواسطة HNO_3 . ما هى الهيئة الفراغية لعائلة الألدو – هكسوز .

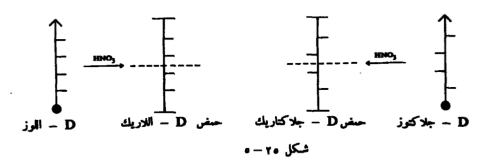
* أنظر شكل ٢٥ – ٤ . يجب أن تكون كل من C^4 ، C^5 على نفس الجانب . ويمكن للألدوهكسوز أن ينتمى إلى العائلة – D أو العائلة – L .



شكل ٢٥ – ٤

مسألة ٢٥ – ١٩ أى من D – الدوهكسوزات يعطى أحماض ميزو جلايكاريك عند أكسدته بواسطة HNO_3 ؟

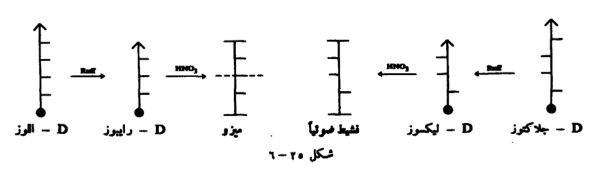
• يوجد مستوى تناسق (.....) فى أحماض ثنائى الكربوكسيليك المتكونة من أكسدة D – الوز و D – جلاكتوز بواسطة HNO_3 . أنظر شكل ٢٥ – ٥ .



شكل ٢٥ – ٥

مسألة ٢٥ – ٢٠ يعطى التتابع $\xrightarrow{HNO_3}$ روف عند إجرائه على D – الوز حمض ميزو بنتا جلايكاريك ، ولكنه يعطى حمض بنتا جلايكاريك النشيط ضوئياً عند إجراء هذا التتابع على D – جلاكتوز . عين تركيب كل منها .

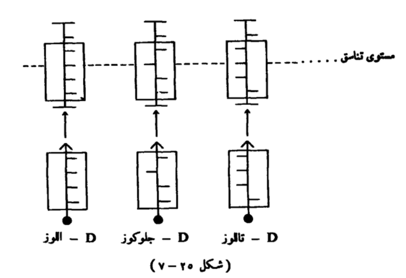
• أنظر شكل ٢٥ – ٦ .



شكل ٢٥ – ٦

مسألة ٢٥ – ٢١ يعطى كل من D – الوز ، D – جلوكوز ، D – تالوز (أيمر C^2 لسكر D – جلاكتوز) حمض ميزو هبتا جلايكاريك بعد إجراء التتابع $\xrightarrow{\text{كيليانى}}$ $\xrightarrow{HNO_3}$. عين تركيب كل منها .

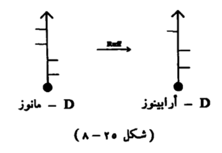
• توجد ثلاثة أحماض ميزو هبتا جلايكاريك كما هو موضح فى شكل ٢٥ – ٧ .



(شكل ٢٥ – ٧)

مسألة ٢٥ – ٢٢ ما هو السكر الأحادى الذى يتكون عند إجراء تدهور روف على D – مانوز (مسألة ٢٥ – ٩) وهو أيمر C^2 لسكر D – جلوكوز (مسألة ٢٥ – ٢١) ؟

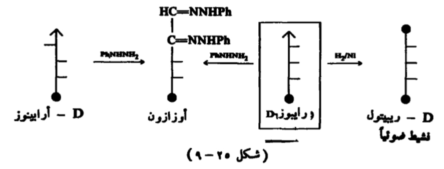
• انظر شكل ٢٥ – ٨ .



(شكل ٢٥ – ٨)

مسألة ٢٥ – ٢٣ ما هو تركيب الألدوبنتوز D – رايبوز ، وهو أحد مكونات أحماض الرايبونيوكلييك (الرايبوز النووية) (RNA) ، إذا كان يعطى نفس الأوزازون الناتج من D – أرابينوز (مسألة ٢٥ – ٢٢) ، كما أنه يختزل إلى جلايكيتول عديم النشاط الضوئى ؟

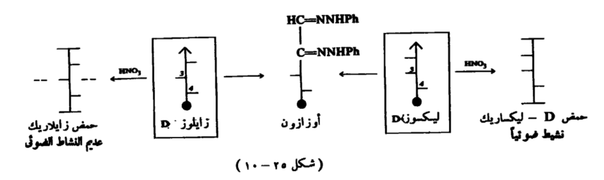
• الرايبوز والأرابينوز عبارة عن أيمرات C^2 نظراً لأنها تعطى نفس الأوزازون (شكل ٢٥ – ٩)



(شكل ٢٥ – ٩)

مسألة ٢٥ – ٢٤ تعطى البنتوزات D – زايلوز ، D – ليكسوز نفس الأوزازون . ويتأكسد الزايلوز والليكسوز إلى حمض ثنائي الكربوكسيل عديم النشاط الضوئي وحمض ثنائي الكربوكسيل نشيط ضوئياً ، على الترتيب . أكتب الصيغ التركيبية المختزلة لكل منها .

• جميعها عبارة عن سكريات – D ، أي أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون C^4 تقع على الجانب الأيمن . وتختلف هذه السكريات عن D – أرابينوز ، و D رايبوز (مسألة ٢٥ – ٢٣) التي تقع مجموعة OH المرتبطة بذرة الكربون C^3 في كل منهما على الجانب الأيمن ، وبهذا لابد وأن تقع مجموعة OH على C^3 في كل من D– زايلوز ، D– ليكسوز على الجانب الأيسر . وبما أن D– زايلوز يعطي حمضاً ثنائي الكربوكسيل عديم النشاط الضوئي (ميزو) ، فيلزم أن تقع مجموعة OH المرتبطة بذرة C^2 فيه على الجانب الأيمن ، وهو نفس الجانب الذي تقع فيه OH المتصلة بذرة C^4 . وتقع مجموعة OH المتصلة بذرة C^2 في D– ليكسوز على الجانب الأيسر . انظر شكل ٢٥ – ١٠ .



(شكل ٢٥ – ١٠)

مسألة ٢٥ – ٢٥ قام فيشر بتحضير L – جولوز بأكسدة D – جلوكوز إلى اثنين من لاكتونات حمض الجلوتاريك القابلة للفصل . وقد تم اختزال هذه اللاكتونات إلى لاكتونات حمض جلوكونيك ثم أعيد اختزالها مرة أخرى . اذكر تركيب جميع المركبات في هذه التفاعلات .

• أنظر شكل ٢٥ – ١١

لاكتون — reduce → L – حمض جولونيك — $-H_2O$ → L – جولونو لاكتون — Na-Hg → L – جولوز

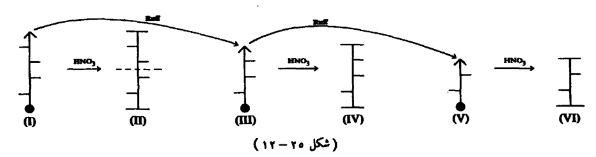
D- جلوكوز — HNO_3 → D- حمض جلوكاريك — $-H_2O$ → لاكتون + لاكتون

لاكتون — reduce → D- حمض جلوكونيك — $-H_2O$ → D- جلوكونو لاكتون — Na-Hg → D- جلوكوز

(شكل ٢٥ – ١١)

مسألة ٢٥ – ٢٦ يتأكسد الألدوهكسوز (I) بواسطة HNO_3 إلى حمض ميزو – جلايكاريك (II) . ويحول تدهور روف (I) إلى (III) الذى يتأكسد إلى حمض ثنائى الكربوكسيل نشيط ضوئياً (IV) . ويحول تدهور روف (III) إلى (V) الذى يتأكسد إلى حمض L – (+) – طرطريك (VI) . اذكر تركيب المركبات من (I) إلى (VI) .

انظر شكل ٢٥ – ١٢ . نظراً لتكون حمض L – (+) طرطريك (VI) . فيجب أن يكون (I) سكر – L .



(شكل ٢٥ – ١٢)

مسألة ٢٥ – ٢٧ استنتج ما إذا كانت حلقة الهيمى أسيتال فى الجلوكوز تتكون من خمس أو ست ذرات من البيانات التالية ، ثم أكتب المعادلات التى تمثل جميع الخطوات . يتحول الجلوكوز أولا إلى مشتق أحادى المثيل عند ذرة الكربون C^1 بواسطة MeOH ، ثم يتم تحويله بعد ذلك إلى مشتق رباعى المثيل بواسطة Me_2SO_4 ، NaOH ويعامل مشتق خماسى المثيل الناتج بحمض HCl المائى ، ثم تم أكسدته بقوة بواسطة NHO_3 ليعطى حمض ٢,٣ – ثنائى ميثوكسى سكسنيك وحمض ٢,٣,٤ – ثلاثى ميثوكسى جلوتاريك .

لدينا ما يلى :

جلوكوز $\xleftarrow[H_2O]{HCl}$ مثيل تترا – O – مثيل جلوكوزيد $\xleftarrow[NaOH]{Me_2SO_4}$ مثيل جلوكوزيد (أسيتال) $\xleftarrow[HCl]{MeOH}$ (A)

(الأربعة OH الأخرى تكون أثيرات) .

(تتحلل مائياً مجموعة C^1—OMe فقط ، وتبقى بقية الروابط الأثيرية ثابتة) . ومجموعات OH التى لم تم مثيلتها فى (A) هى تلك المجموعات التى تشترك فى تكوين الحلقة ، وهى التى تتصل بذرة C^1 ، ذرة C^4 إذا كانت الحلقة خماسية (فيرانوز) أو C^1 ، C^5 الحلقة السداسية (بيرانوز) ، انظر شكل ٢٥ – ١٣ .

وتؤدى الأكسدة القوية فى الخطوات الأخيرة إلى كسر الروابط على جانبى المجموعة الثانوية .

$$\text{HC—OH}$$

والطريق الذى يسرى فيه التفاعل هو (*a*) ، (*b*) البيرانوز ، و (*c*) ، (*d*) – الفيورانوز . والحلقة السداسية فقط هى التى تعطى نواتج التدهور المشاهدة .

مسألة ٢٥ – ٢٨ (أ) ارسم هيئة المقعد الفراغية لكل من ألفا – ، بيتا – D – (+) – جلوكوبيرانوز . توضع المجموعة الضخمة CH_2OH عادة فى وضع استوائى . وفى صيغ فيشر المسطحة ، تكون مجموعات OH اليمينية فى وضع تراقص بالنسبة لمجموعة CH_2OH وتلك التى على اليسار فى وضع صس . (ب) لماذا تكون معظم الجلوكوبيرانوزيدات الموجودة فى الطبيعة بيتا – أنومرات ؟

(أ)

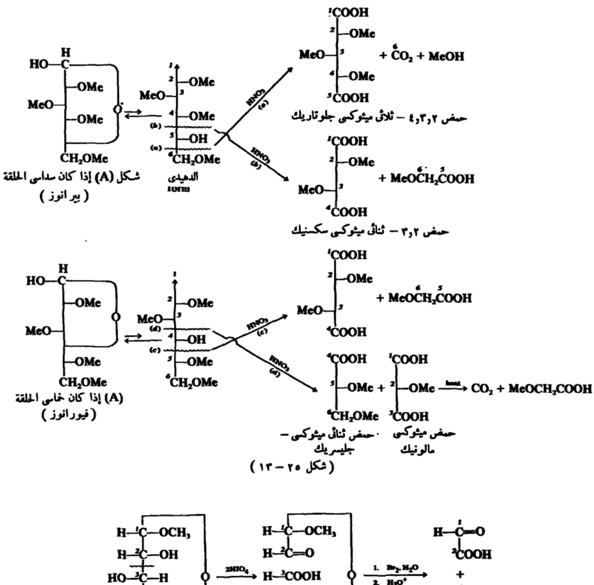
ألفا – D – (+) – جلوكوبيرانوز

بيتا-D – (+)-جلوكوبيرانوز

(ب) تكون جميع المستبدلات فى وضع استوائى فى بيتا – جلوكوبيرانوزيدات فقط . وفى أنومر – الفا ، تكون $C^1 - OR$ فى وضع رأسى .

مسألة ٢٥ – ٢٩ كيف يمكن للتتابع التالى $\xrightarrow{HIO_4}\xrightarrow{Br_2,H_2O}\xrightarrow{H_3O^+}$ أن يوضح إذا كان المثيل جلايكوزيد فيورانوزيد أو بيرانوزيد ؟

انظر شكل ٢٥ – ١٤ . الأسيتال المتكون بواسطة HIO_4 يتحلل مائياً بواسطة H_3O^+ .



(شكل ٢٥ – ١٣)

$\xrightarrow{2HIO_4}$ $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ Br_2, H_2O}$

مثيل الفا – D – جلوكوبيرانوزيد

حمض D – جليسريك

أ مثيل الفا — α — D — جلوكوفيورانوزيد   حمض هيدروكسي مالونيك   حمض جلايكولنيك

(شكل ٢٥ — ١٤)

مسألة ٢٥ — ٣٠ ارسم الهيئات الفراغية الأكثر ثباتاً والأقل ثباتاً لكل من (أ) بيتا — D — مانو بيرانوز (مسألة ٢٥ — ٩) . (ب) الفا — D — أيدوبيرانوز (إيدوز هو أيمر C^2 الجلوكوز ، انظر مسألة ٢٥ — ٢٥) ، (ج) بيتا — L — جلوكوبيرانوز (بيتا — L — ، بيتا — D — عبارة عن أنانتيومرات) . علل السبب فى كل اختيار .

(أ)

أكثر ثباتاً   أقل ثباتاً

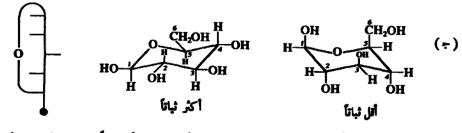
توجد مجموعة CH_2OH ومجموعات OH الثلاث فى وضع استوائى فى الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً .

(ب)

أكثر ثباتا   أقل ثباتا

الهيئة الفراغية الأقل ثباتاً بها مجموعة CH_2OH (e) وأربع مجموعات OH رأسية ، فى حين أن الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً بها مجموعة CH_2OH (a) وأربع مجموعات OH استوائية .

(ج)

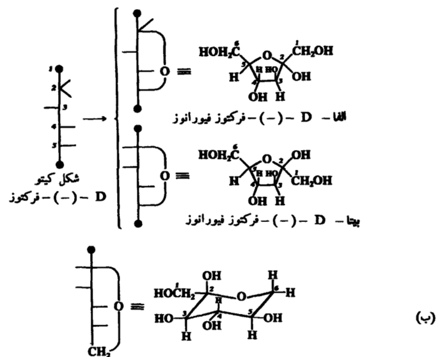


أكثر ثباتاً   أقل ثباتاً

الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً بها جميع المجموعات فى وضع استوائى (e) ، والأقل ثباتاً بها جميع المجموعات فى وضع رأسى (a) .

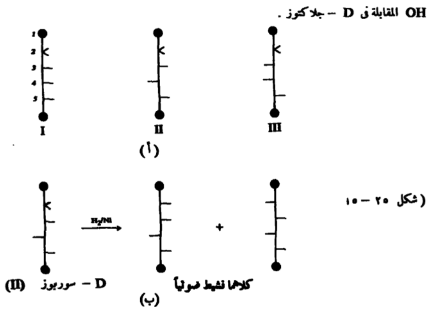
مسألة ٢٥ — ٣١ أكتب صيغة تركيبية لكل من (أ) بيتا — ، الفا — D — (—) — فركتو — فيورانوز ، (ب) بيتا —D— (—) — فركتوبيرانوز .

فى هذه الحالة يكون الموضع الأنوميرى هو C^2 .



مسألة ٢٥ – ٣٢ (أ) أكتب صيغاً مختزلة لكل من الثلاث D – ٢ – كيتوهكسوزات الأخرى باستثناء D – فركتوز . (ب) أى منها لا يعطى ميزو جلايكيتول عند اختزاله ؟ (جـ) أى منها يعطى نفس الاوزازون الناتج من D – جلاكتوز (مسألة ٢٥ – ٢٠) ؟

• (أ) انظر شكل ٢٥ – ١٥ (أ) . العائلة D تكون بها C^5—OH على الجانب الأيمن . (ب) أنظر شكل ٢٥ – ١٥ (ب) . (جـ) مركب III هو D – تاجاتوز ، نظراً لأن مجموعات OH المتصلة بذرات C^3، C^4، C^5 لها نفس الهيئة الفراغية التى لمجموعات OH المقابلة فى D – جلاكتوز .



(شكل ٢٥ – ١٥

٢٥ — ٥ السكريات الثنائية

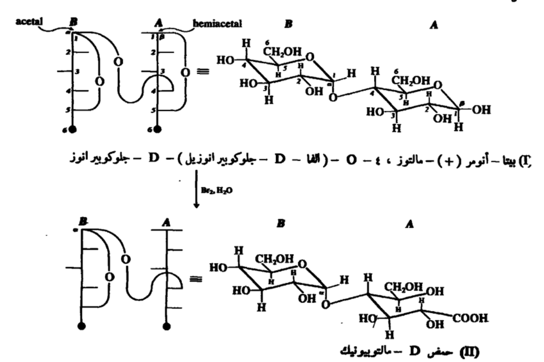
تشتمل السكريات الثنائية على مجموعة هيدروكسيل من أحد السكريات الأحادية (أجليكون aglycone ، ويرمز له A) مرتبطة بذرة الكربون الأنومرية لسكر الإحادى الثانى B . والسكر الثنائى عبارة عن جلايكوزيد المركب B .

مسألة ٢٥ — ٣٣ (أ) يتحلل المالتوز (I) إلى D — جلوكوز بواسطة المالتاز ، وهو أنزيم نوعى لمركبات الفا — جلايكوزيدات (ب) يختزل (I) محلول فهلنج ، ويدخل فى عملية دوران متبادل كما يتأكسد بواسطةBr_2 فى الماء إلى حمض D — مالتوبيونيك ، $C_{11}H_{21}O_{10}COOH$ (II) (جـ) يتفاعل (II) مع Me_2SO_4 ، NaOH لتكوين مشتق ثمانى مثيل (III) الذى يتحلل مائياً بعد ذلك إلى ٢,٣,٤,٦ — تترا — O — مثيل — D — جلوكوز (IV) ، حمض ٢,٣,٥,٦ — تترا — O — مثيل — D — جلوكونيك (V) . استنتج تركيب المالتوز .

* (أ) يتكون المالتوز من جزيئين من الجلوكوز عن طريق رابطة الفا — جلايكوزيدية . (ب) المالتوز سكر مختزل وعلى ذلك فهو يحتوى على مجموعة هيمى أسيتال حرة واحدة A . تتأكسد ذرة الكربون الأنومرية C^1 .

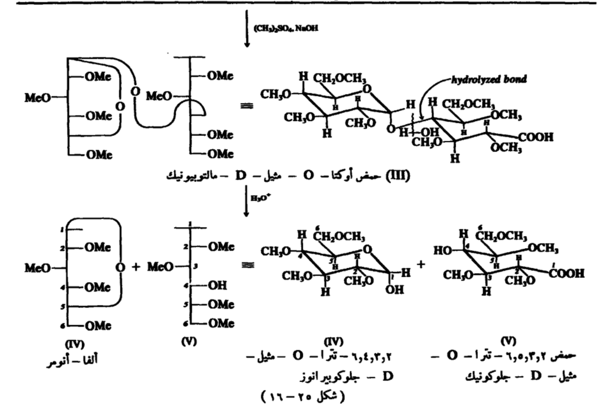
$$-\overset{1}{C}-OH \quad (\text{ring } O)$$

فى A إلى مجموعة كربوكسيل COOH لتعطى (II) . (جـ) ينشأ (V) من الوحدة A (الأجليكون) . وترتبط الوحدة A خلال مجموعة OH المتصلة بذرة الكربون C^4 ، نظراً لأن هذه المجموعة فى (V) لم تتم مثيلتها . وينشأ (IV) من B . وبما أن المجموعة C^5—OH فى (IV) لم تتم مثيلتها ، فلابد وأنها تشترك فى تكوين حلقة البيرانوز . ووحدة A كذلك عبارة عن بيرانوز ، ويستبعد الفيورانوز لأن مجموعة C^4—OH اللازمة لتكوين حلقة بهذا الحجم عبارة عن جزء من الوصلة الجلايكوزيدية . وعدم التأكد الوحيد فى هذا التركيب هو الهيئة الفراغية لذرة الكربون الأنومرية فى A ، والتى يفترض أنها تتخذ هيئة بيتا الأكثر ثباتاً . انظر شكل ٢٥ — ١٦ .



(I) بيتا — أنومر (+) — مالتوز ، ٤ — O — (الفا — D — جلوكوبيرانوزيل) — D — جلوكوبيرانوز

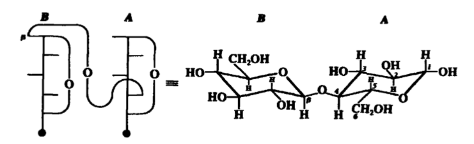
(II) حمض D — مالتوبيونيك



(شكل ٢٥ – ١٦)

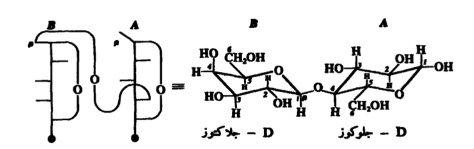
مسألة ٢٥ – ٣٤ الخواص الكيميائية للسيلوبيوز ، الذى يفصل من عديد السكريات السليولوز ، تشبه خواص المالتوزفيما عدا أنه يتحلل مائياً بواسطة الإيمالسين emulsin . ما هو تركيب هذا السكر الثنائى ؟

* خلافاً للمالتوز ، فان السيلوبيوز عبارة عن بيتا – جلايكوزيد . (تدور وحدة الأجليكون ١٨٠° لتسمح بوجود زاوية رابطة معقولة بالنسبة للوصلة الجلايكوزيدية) .



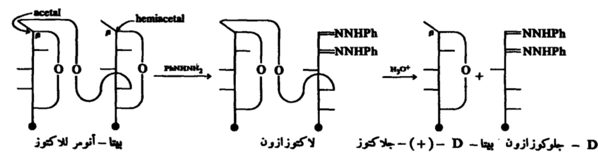
مسألة ٢٥ – ٣٥ استنتج تركيب السكر الثنائى اللاكتوز . (أ) يتحلل مائياً بواسطة الإيمالسين إلى D – جلوكوز – D – جلاكتوز . (ب) سكر مختزل ، ويدخل فى عملية الدوران المتبادل (جـ) يكون أوزازونا يتحلل مائياً إلى D – جلاكتوز ، D – جلوكوزازون . (د) تعطى الأكسدة المعتدلة ثم المثيلة ويليها التحلل المائى ، نتائج مشابهة لتلك النتائج المشاهدة فى حالة D – مالتوز .

(أ) اللاكتوز عبارة عن بيتا – جلايكوزيد متكون من D – جلوكوز ، D – جلاكتوز . (ب) به مجوعة هيمى أسيتال حرة . (جـ) نظراً لأن وحدة الجلوكوز هى التى تكون الأوزازون فهى *A* ولابد أن تحتوى على وصلة الهيمى أسيتال . واللاكتوز هو بيتا – جلاكتوزيد . (د) كلا الوحدتين عبارة عن بيرانوز وهما تتصلان عن طريق C^4—OH فى وحدة الجلوكوز .



مسألة ٢٥ — ٣٦ استخدم الصيغ المختزلة لتوضيح كيف أن تكوين الأوزازون يبرهن على أن وحدة الجلوكوز فى اللاكتوز هى التى تحتوى على وصلة الهيمى أسيتال (مسألة ٢٥ — ٣٥).

يتحلل اللاكتوزازون مائياً إلى D — (+) — جلاكتوز ، D — جلوكوزازون.

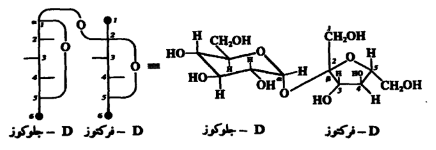


مسألة ٢٥ — ٣٧ (أ) اذكر تركيب السكروز (سكر القصب والبنجر) من المعلومات التالية : (١) يتحلل مائياً بواسطة المالتاز أو الإيمالسين إلى خليط من D — (+) جلوكوز ، D — (—) فركتوز . (٢) لا يختزل محلول فهلنج ولا يدخل فى عملية دوران متبادل . (٣) تعطى المثيلة ثم التحلل المائى ٢،٣،٤،٦ — تترا — O — مثيل — D — جلوكوز ، تترامثيل — D — فركتوز (ب) ما هى السمات التركيبية غير المؤكدة ؟

(أ) السكروز به وحدة جلوكوز متصلة بوحدة فركتوز . والوصلة ألفا — بالنسبة لأحد السكريات الأحادية ، وبيتا بالنسبة للآخر . (٢) لا توجد به مجموعة هيمى أسيتال . وتتصل مجموعة الهيدروكسيل عند C^1 فى الجلوكوز مع مجموعة الهيدروكسيل عند C^2 فى الفركتوز لتكوين أسيتالين. (٣) وحدة الجلوكوز عبارة عن بيرانوز ، ومجموعة الهيدروكسيل C^5—OH لم تتم مثيلتها .

(ب) الوصلات الجلايكوزيدية : الوصلة إلى الجلوكوز عبارة عن ألفا والوصلة للفركتوز بيتا .

حجم حلقة الفركتوز : عبارة عن فيورانوز . (+) — سكروز عبارة عن ألفا — D — جلوكوبيرانوزيل — بيتا — D — فركتوفيورانوزيد أو بيتا — D — فركتوفيورانوزيل — ألفا — D — جلوكو — بيرانوزيد .

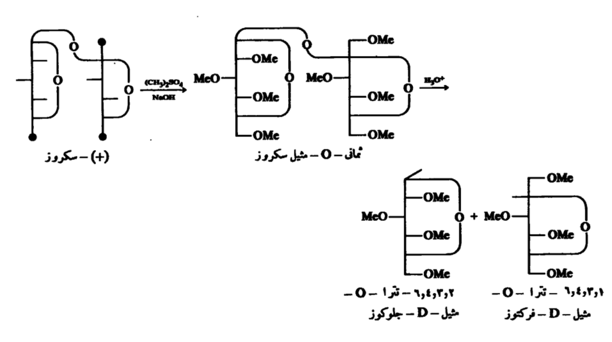


مسألة ٢٥ – ٣٨ يعطى التحلل المائى للسكر (+) – سكروز خليطاً من D – (+) – جلوكوز [α]$_D$ = ٥٢,٧°) ، و D –(–)– فركتوز ([α]$_D$ = – ٩٢,٤°) الذى يعرف باسم السكر المحول "invert sugar" . احسب الدوران النوعى للسكر المحلول .

يعطى مول واحد من السكروز مولا واحداً من كل من الجلوكوز والفركتوز ، والدوران النوعى عبارة عن نصف حاصل جمع دوران السكرين الأحاديين أى :

½ (+ ٥٢,٧° + (– ٩٢,٤°)) = – ١٩,٩° .

مسألة ٢٥ – ٣٩ اكتب التفاعلات الخاصة بمثيلة السكروز وتحلله المائى .



٢٥ — ٦ عديدة السكريات POLYSACCHARIDES

مسألة ٢٥ – ٤٠ يتحلل عديد السكريات الأميلوز مائياً ، وهو مكون النشا الذى يذوب فى الماء ليعطى (+) – مالتوز ، D – (+) – جلوكوز . وعند مثيلة الأميلوز ثم تحلله مائياً ، يعطى أساساً ٢,٣,٦ – ثلاثى – O – مثيل – D – جلوكوز بيرانوز . استنتج تركيب الأميلوز .

يحتوى الأميلوز على وحدة D – جلوكوز متصلة بذرة الكربون C⁴ بالوحدة الأخرى بواسطة وصلة الفا – جلايكوزيدية (مسألة ٢٥ – ٣٣ (أ)) . ويتم التوصل إلى ذلك بمنزل المالتوز ، وهو الفا – جلايكوزيد ، ومشتق ٢,٣,٦ – ثلاثى – O – مثيل . وتكون C⁵—OH حلقة البيرانوزيد .

مسألة ٢٥ – ٤١ تعطى مثيلة الأميلوز وتحلله المائى (مسألة ٢٥ – ٤٠) ٠,٢ – ٠,٤ ٪ ٢,٣,٤,٦ – تترا – O – مثيل – D – جلوكوز . اشرح أصل هذا المركب .

تحتوى المجموعة الجلايكوزيدية الطرفية فى الجلوكوز على مجموعة C⁴—OH حرة وهى تعطى مشتق تترا – O – مثيل الذى نحن بصدده .

مسألة ٢٥ — ٤٢ يسلك الأميلوبكتين ، وهو الجزء غير الذائب فى الماء من النشا ، مسلك الأميلوز فيما عدا أنه يتكون قدر أكبر من ٢,٣,٤,٦ — تترا — O — مثيل — D — جلوكوز (٥٪) ، وكمية مساوية من ٢,٣ — ثنائى — O — مثيل — D — جلوكوز . استنتج تركيب الأميلوز .

يحتوى الأميلوبكتين ، مثل الأميلوز ، على سلاسل من وحدات D — جلوكوز تتكون عن طريق وصلات ألفا — جلايكوزيدية مع C^4 فى وحدة الجلوكوز التالية . وأحياناً وكل فترة على طول السلسلة قد لاتكون المجموعة C^6—OH حرة ، ولكنها تستخدم لتفريع سلسلتين عند الطرف الأجليكونى للسلسلة . وبما أنه تتكون زيادة من ٢,٣,٤,٦ — تترا — O — مثيل جلوكوز ، فإن سلاسل الأميلوبكتين تكون أقصر من سلاسل الأميلوز .

——$\overset{4}{C}$O— جلوكوز —α-O$\overset{1}{C}$—O$\overset{4}{C}$— جلوكوز —α-O$\overset{1}{C}$

$\overset{6}{C}$O

——$\overset{4}{C}$O— جلوكوز —α-O$\overset{1}{C}$——————O$\overset{6}{C}$— جلوكوز —α-O$\overset{1}{C}$—O$\overset{4}{C}$——

↓

٢,٣ — ثنائى — O — مثيل — D — جلوكوز

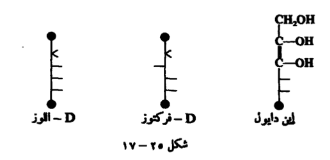
مسائل إضافية

مسألة ٢٥ — ٤٣ كيف تختلف كل من الأيبمرات والأنومرات ؟

تختلف الأيبمرات فى الهيئة الفراغية حول مركز كيرالى واحد فى جزيئات بها أكثر من مركز كيرالى . والأنومرات عبارة عن أيبمرات يكون فيها الموقع الكيرالى أصلا ذرة كربون مجموعة كربونيل .

مسألة ٢٥ — ٤٤ ماهو مركب الإين دايول الذى ينتج عن D — فركتوز ، ويكون أيبمر C^3 له هو D — ألوز ؟

انظر شكل ٢٥ — ١٧ .



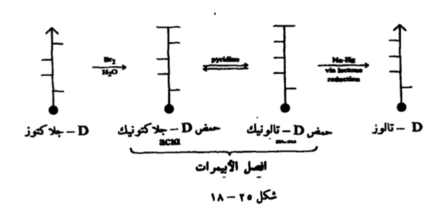
شكل ٢٥ — ١٧

مسألة ٢٥ — ٤٥ عولج سكر أحادى بواسطة HCN ، ثم حلل الناتج مائياً واختزل إلى حمض كربوكسيل بتسخينه مع HI ، P . ماهو الحمض الكربوكسيل المتكون إذا كان السكر الأحادى هو (أ) D — جلوكوز ، (ب) D — مانوز ، (ج) D — فركتوز ، (د) D — أرابينوز ، (هـ) D — أريثروز ؟

(أ) ، (ب) حمض ع — هبتانويك . (ج) ٢ — مثيل هكسانويك . (د) حمض ع — هكسانويك (هـ) حمض ع — بنتانويك .

مسألة ٢٥ — ٤٦ كيف تحضر D — تالوز من أيبمر C^2 ، D — جلاكتوز (مسألة ٢٥ — ٢٠) ؟

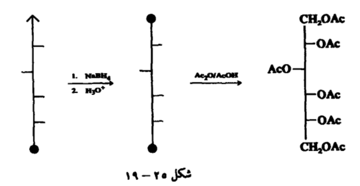
انظر شكل ٢٥ — ١٨ .



شكل ٢٥ – ١٨

مسألة ٢٥ – ٤٧ كيف تحول D – جلوكوز إلى هكسا – O – اسيتيل – D – سوربيتول (جلايكيتول بولى استر) .

أنظر شكل ٢٥ – ١٩ .



شكل ٢٥ – ١٩

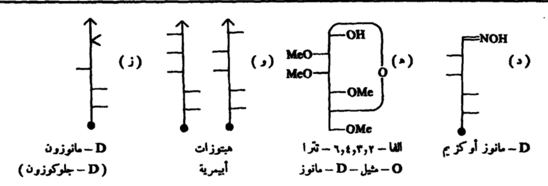
مسألة ٢٥ – ٤٨ اذكر أسماء وصيغ نواتج تفاعل الفا – D – مانوز (مسألة ٢٥ – ٩) مع كل من : (أ) Ac_2O، بيريدين ؛ (ب) HIO_4 ؛ (جـ) CH_3OH ، HCl ثم HIO_4 ؛ (د) H_2NOH ؛ (هـ) CH_3OH ، HCl ، ثم $(CH_3)_2SO_4$ ، NaOH ، ثم HCl المائى ، (و) KCN/HCN ثم H_3O^+ ، ثم Na—Hg ، CO_2 ، (ز) $PhNHNH_2$ ثم PhCH=O .

(أ) OAc، AcO، AcO، O، OAc، OAc

١،٢،٣،٤،٦ – بنتا – O – أستيل – D – مانوز

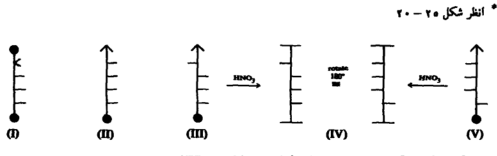
(ب) $5HCOOH, CH_2O$

(جـ) OMe، CHO، HCOOH + O، CHO، CH_2OH



مسألة ٢٥ – ٤٩ (أ) اكتب الصيغة المختزلة ذات التركيب المفتوح لكيتوهكسوز (I) والألدوهكسوز (II) يعطيان نفس الأوزازون الذى يعطيه D – (–) – ألتروز (III) وهو C^3 أبيمر لسكر D – مانوز ، وكذلك لحمض الاريك (IV) الذى يتكون عند أكسدة D – الدوهكسوزات (III) ، D – تالوز (V) بواسطة حمض النتريك . (ب) اكتب الصيغ المختزلة . والأشكال الفراغية لمركب بيتا – D – التروبيرانوز (VI) .

* انظر شكل ٢٥ – ٢٠



C^3 ، C^4 ، C^5 لها نفس الهيئة الفراغية فى (I) ، (II) ، (III) .

(أ)

(VI)

(ب)

شكل ٢٥ – ٢٠

مسألة ٢٥ – ٥٠ كيف تميز ٢ – دى أوكسى جلوكوز عن ٣ – دى أوكسى جلوكوز (أدى أوكسى تعنى وجود H محل OH) .

* يكون ٣ – دى أوكسى جلوكوز أوزازونا يحتوى على ثلاثة جزيئات من $PhNHNH_2$ ، بينما ٢ – دى أوكسى جلوكوز لاتوجد به $C^2—OH$ ويعطى فنيل هيدرازون فقط .

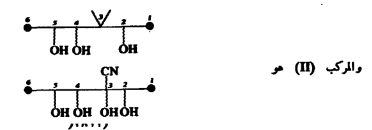
مسألة ٢٥ – ٥١ ماهو الهكسوز (I) الذى يكون سيانوهيدرين (II) يعطى عند تحلله مائياً ثم اختزاله بواسطة HI ، P حمض كربوكسيل (III) يمكن تخليقه من $n—PrI$ ، $Na^+[CC_2H_5(COOEt)_2]^-$ ؟

لدينا :

$$\overset{6}{C}H_3\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2I + Na^+\left[\begin{matrix}\overset{3}{C}(COOEt)_2\\ |\\ \underset{2}{C}H_2\underset{1}{C}H_3\end{matrix}\right]^- \xrightarrow[\text{steps}]{\text{several}} \begin{matrix}\overset{6}{C}H_3\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}HCOOH\\ |\\ \underset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_3\end{matrix}$$

(III) حمض ٢ – أثيل بنتانويك

ولوضع COOH على C^3 بتفاعل السيانوهيدرين ، فإن C^3 يجب أن تكون ذرة كربون كربونيل فى (I) . وعلى ذلك المركب (I) هو ٣ – كيتوهكسوز .

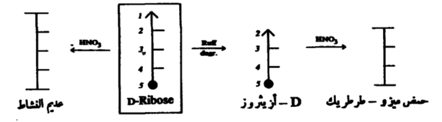


والمركب (II) هو

(الخط المتموج يدل على هيئة فراغية غير معروفة) .

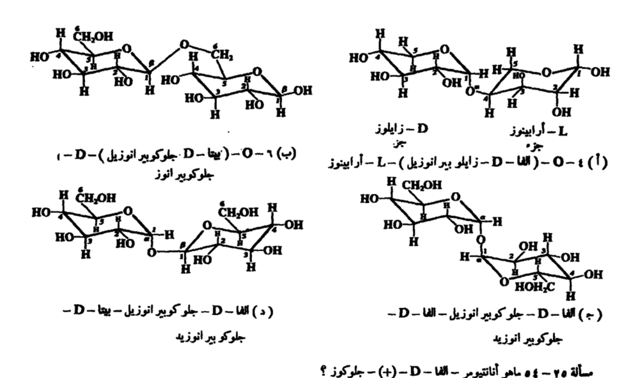
مسألة ٢٥ – ٥٢ ماهو D – بنتوز الذى يتأكسد إلى حمض ثنائى القاعدية غير نشيط ضوئياً ويدخل فى تدهور روف ليعطى تتروز يكون حمض الجلايكاريك الناتج منه هو حمض ميزو – طرطريك ؟

رايبوز ؛ أنظر شكل ٢٥ – ٢١ .



شكل ٢٥ – ٢١

مسألة ٢٥ – ٥٣ استنتج التركيب المحتمل لكل من السكريات الثنائية التالية . (أ) مركب $C_{10}H_{18}O_9$ يعطى بعد أكسدته بماء البروم ، ثم مثيلته وتحلله المائى بواسطة المالتاز ، كل من ٢،٣،٤–ثلاثى – O – مثيل – D – زايلوز ، وحمض ٢،٣ – ثنائى – O – مثيل – L – أرابونيك . (ب) (+) – جنشيوبيوز ، $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، يختزل محلول فهلنج ويدخل فى عملية دوران متبادل ، ويتحلل مائياً بواسطة الأيمالسين إلى D – جلوكوز . وتعطى المثيلة ثم التحلل المائى ٢،٣،٤،٦ – تترا – O – مثيل – D – جلوكوز ، و ٢،٣،٤ – ثلاثى – O – مثيل – D – جلوكوز (جـ) ترهالوز ، $C_{12}H_{22}O_{11}$ سكر غير مختزل ، وهو يتحلل مائياً إلى D – جلوكوز فقط بكل من المالتاز أو الحمض المائى . وتعطى المثيلة ثم التحلل المائى ٢،٣،٤،٦ – تترا – O – مثيل – D – جلوكوز فقط . (د) أيسوترهالوز يشبه ترهالوز فيما عدا أنه يتحلل مائياً بواسطة الأيمالسين أو المالتاز .



(أ) ٤ – O – (ألفا – D – زايلو بير انوزيل) – L – أرابينوز

(ب) ٦ – O – (بيتا – D جلوكوبير انوزيل) – D – جلوكوبير انوز

(جـ) ألفا – D – جلو كوبير انوزيل – ألفا – D – جلوكوبير انوزيد

(د) ألفا – D – جلو كوبير انوزيل – بيتا – D – جلوكو بير انوزيد

مسألة ٢٥ – ٥٤ ماهو أنانتيومر – ألفا – D – (+) – جلوكوز ؟

ألفا – L – (–) جلوكوز . فى المائلة D يطلق على الأنومر ذى الدوران اليمينى الأكبر ألفا – D – . وفى المائلة L يطلق على الأنومر ذى الدوران اليسارى الأكبر ألفا – L – .

الفصل السادس والعشرون

الحساب الكيميائى

مقـدمة :

وحدات النظام الدولى SI للطول والحرارة والضغط هى m ، K ، Nm^{-2} على الترتيب . وستظل الوحدات الأخرى (غير SI) شائعة الاستعمال ، ويجب أن يكون الطالب قادراً على تحويل هذه الوحدات إلى وحدات SI المقابلة : يمكن التعبير عن الحجم باللترات (الرمز l أو L) ، أو بالوحدة المشتقة m^3 (و cm^3 ، dm^3 ، الخ) .

الطول والحجم :

حول ١,٠٤ Å إلى pm. (١ Å = $10^{-10}\,m$ ، ١ pm = $10^{-12}\,m$ ؛ ∴ ١ Å = ١٠٠ pm ، ١,٠٤ Å = ١٠٤ pm).

حول ٢٠٠٠ Å إلى nm (٢٠٠٠ Å = ٢٠٠٠ × $10^{-10}\,m$ ؛ وبما أن ١ nm = $10^{-9}\,m$ ، ∴ ٢٠٠٠ Å = ٢٠٠ nm)

حول ٢,٥ لتر إلى dm^3 (اللتر يكافىء dm^3 ، وهكذا ٢,٥ لتر = ٢,٥ dm^3) .

حول ٢,٥ لتر إلى m^3 . (٢,٥ لتر = ٢,٥ dm^3 = ٢,٥ $(dm)^3$ = ٢,٥ $(10^{-1}\,m)^3$ = ٢,٥ × $10^{-3}\,m^3$) .

حول ٢٥٠ mL إلى dm^3 (٢٥٠ mL = ٠,٢٥٠ L = ٠,٢٥٠ dm^3) .

الحـرارة :

حول ١٥° م إلى K (صفر°م = ٢٧٣ K ، وهكذا ١٥°م = ٢٨٨ K) .

حول – ٦١,٢° م إلى K (– ٦١,٢°م = (– ٦١,٢ + ٢٧٣) K = ٢١١,٨ K) . لاحظ أن صفر°م = ٢٧٣,١٥٠ K تماماً .

الضغط :

حول ٤٥٢ Pa إلى Nm^{-2} (الباسكال Pa ، يكافىء Nm^{-2} ولكنه ليس من وحدات SI وهكذا ٤٥٢ Pa = ٤٥٢ Nm^{-2}) .

حول ١,٢ جو الى Nm^{-2} (١ جو = ١٠١ ٣٢٥ Nm^{-2} ، وهكذا ١,٢ جو = ١٢١٥٩٠ Nm^{-2} وهى تساوى صدفة ١٢١٥٩٠ Pa) .

حول ٢٢١ بار إلى Nm^{-2} (١ بار = $10^{5}\,Nm^{-2}$ ، وهى بذلك تقل قليلا عن ١ جو (١ جو = ١,٠١٣٢٥ × $10^{5}\,Nm^{-2}$).
هكذا ٢٢١ بار = ٢٢١ × $10^{5}\,Nm^{-2}$ أو (٢٢١ × 10^{5} Pa) .

٢٦ ــ ١ الصيغ والكتل الجزيئية النسبية

مسألة ٢٦ – ١ ماهى أقل كتلة مولارية (*M*) ممكنة لمركب يحتوى على ١٤,٤ ٪ كربون ؟

• الجزىء الواحد من المركب يجب أن يحتوى على ذرة كربون واحدة على الأقل . وبما أن الكتلة المولارية للكربون هى ١٢,٠١ جم مول$^{-1}$ فإنه إذا وجدت ذرة كربون واحدة فى المركب الذى نحن بصدده ، يجب أن تكون نسبة الكربون المئوية

$$\frac{\text{١٢,٠١ جم مول}^{-1}}{M} \times ١٠٠ = ١٤,٤ \%$$ كما ورد بالمسألة

$$\therefore M = \frac{١٢,٠١ \times ١٠٠}{١٤,٤} = ٨٣,٤ \text{ جم مول}^{-1}$$

(لاحظ كذلك أن أصغر كتلة جزيئية نسبية (Mr) للمركب ستكون ٨٣,٤) .

مسألة ٢٦ — ٢ غاز (X) يتركب من ٨٤,٤١٪ كربون ، ١٥,٦٠ ٪ هيدروجين . وتحت ظروف قياسية ، تكون كتلة اللتر ($١٠^{-٣}\ m^3$) من هذا الغاز مساوية ٦,٣٤ جم . ماهى صيغته الجزيئية ؟

(الظروف القياسية ، أومعدل الضغط والحرارة القياسيين ، تعنى ٢٧٣ K (صفر°م) ، ١,٠١ × $١٠^{٥}\ Nm^{-2}$ (١ جو)) .

بما أن حاصل جمع النسب المئوية للكربون والهيدروجين يساوى ١٠٠ ٪ فإن هذا يعنى عدم وجود أى عنصر آخر فى المركب . والصيغة الأولية لأى مركب هى أبسط نسبة صحيحة لعدد الذرات الموجودة من كل نوع . ويتم الحصول على هذه الأرقام بقسمة كل نسبة مئوية على الكتلة الذرية النسبية (Ar) للعنصر وهكذا .

العنصر	نسبة العنصر المئوية فى المركب		Ar	العدد النسبى للذرات
C	٨٤,٤١	÷	١٢,٠١	٧,٠٢٨
H	١٥,٦٠	÷	١,٠١	١٥,٤٥

أقسم هذه الأرقام الناتجة على أصغرها للحصول على أقل نسبة :

$$C = \frac{٧,٠٢٨}{٧,٠٢٨} = ١,٠٠ \qquad H = \frac{١٥,٤٥}{٧,٠٣} = ٢,٢٠$$

وبما أن النسبة C : H مازالت عدداً غير صحيح ، فيلزم ضرب أرقام هذه النسبة فى أعداد صحيحة للحصول على القيم التالية :

	× ١	× ٢	× ٣	× ٤	× ٥	× ٦	× ٧
C	١,٠٠	٢,٠٠	٣,٠٠	٤,٠٠	٥,٠٠	٦,٠٠	٧,٠٠
H	٢,٢٠	٤,٤٠	٦,٦٠	٨,٨٠	١١,٠٠	١٣,٢٠	١٥,٤٠

والرقم الذى يعطى أعداداً صحيحة هو رقم ٥ ،وعلى ذلك تصبح الصيغة الأولية للمركب (X) هى C_5H_{11} والكتلة المولارية للصيغة C_5H_{11} هى :

$$٥ \times ١٢,٠١ \text{ جم مول}^{-1} + ١١ \times ١,٠١ \text{ جم مول}^{-1} = ٧١,١٦ \text{ جم مول}^{-1}$$

تحسب الكتلة المولارية المركب (X) (وهي تساوى عددياً الكتلة الجزيئية النسبية) ، من الكتلة w لعينة من الغاز تحت الضغط ودرجة الحرارة القياسيين باستخدام قانون الغاز المثالى :

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT$$

$$M = \frac{wRT}{PV} = \frac{(٦,٣٤)(٨,٣١٤ \ J\ K^{-1} mol^{-1})(٢٧٣\ K)}{(١,٠١ \times ١٠^{٥}\ Nm^{-2})(١ \times ١٠^{-٣}\ m^{3})}$$

$$= ١٤٢,٤ \text{ جم مول}^{-١} \text{ (تذكر أن } N = Jm^{-1})$$

وبطريقة أخرى ، يشغل مول واحد من الغاز عند الضغط ودرجة الحرارة القياسيين ٢٢,٤ dm^3 (الحجم المولارى) بحيث تكون كتلة المول الواحد من الغاز (X) ٢٢,٤ × ٦,٣٤ = ١٤٢,٠ جم .

وتساوى الكتلة المولارية لصيغة C_5H_{11} (الصيغة الأولية) ٧١,١٦ جم مول$^{-١}$ فى حين تساوى الكتلة المولارية للغاز (X) ١٤٢,٤ (أو ١٤٢,٠) جم مول$^{-١}$.

وبذلك نضاعف الصيغة الأولية C_5H_{11} لنحصل على الصيغة الجزيئية $C_{10}H_{22}$.

مسألة ٢٦ – ٣ تشغل عينة من بخار عضوى وزنها ٠,٣٢٢ جم عند ٣٧٣ K (١٠٠°م) و ٧٤٠ Torr حجماً قدره ٦٢,٧ سم^٣ (٠,٦٢٧ × ١٠$^{-٣}$ dm^3) . وعند تحليل هذه المادة مرتين أعطت التركيب العنصرى C = ٦٥,٠٠ ٪ ، H = ٥,٦٥ ٪ ، و C = ٦٥,٢٥ ٪ ، H = ٥,٣٥ ٪ ، فما هى الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟

• نظراً لتقارب التحليلين بدرجة كافية فيمكن أخذ متوسطهما وبذلك

$$C = ٠,٥ \ (٦٥,٦٠ + ٦٥,٢٥) = ٦٥,٤٣ \ \%$$

$$H = ٠,٥ \ (٥,٦٥ + ٥,٣٥) = ٥,٥٠ \ \%$$

وحاصل جمع النسب المئوية لكل من الكربون والهيدروجين هو ٧٠,٩٣ ٪ والباقى وقدره ٢٩,٧٠ ٪ يفترض أنه أكسجين . وتحسب الصيغة الأولية فى جدول ٢٦ – ١ بالطريقة المذكورة فى مسألة ٢٦ – ٢ .

جدول ٢٦ – ١

١	٢	٣	٤	٥
E (العنصر)	$\%E$ فى المركب	Ar (الكتلة الذرية النسبية للعنصر)	nE (العدد النسبى للذرات)	nE / أقل nE
C	٦٥,٤٣	١٢,٠١	٥,٤٥	٣,٠٠
H	٥,٥٠	١,٠١	٥,٤٥	٣,٠٠
O	٢٩,٠٧	١٦,٠٠	١,٨٢	١,٠٠

اقسم العدد النسبى للذرات الموجودة (العمود الرابع) على أقل قيمة (١,٨٢) لحصول على القيم فى العمود الخامس . والصيغة الأولية هى C_3H_3O وتبلغ كتلة مول واحد من C_3H_3O ٥٥,٠٦ جم .

ويتم الحصول على الكتلة المولارية الحقيقية من بيانات الكثافة . الكتلة w = ٠,٣٢٢ جم . الحجم V = ٠,٠٦٢٧ × ١٠$^{-3}$ dm^3 الحرارة T = ٣٧٣ K . الضغط p = ٧٤٠ Torr = ٧٤٠ م زئبق = ٠,٩٨٣ × ١٠^5 Nm^{-2} (٧٦٠ Torr = ١ جو = ١,٠١ × ١٠^5 Nm^{-2}) . كذلك $N = Jm^{-1}$. وعلى ذلك :

$$M = \frac{wRT}{PV} = \frac{(٣٧٣)\ (٨,٣١٤)\ (٠,٣٢٢)}{(٠,٩٨٣ \times ١٠^٥)\ (٠,٠٦٢٧ \times ١٠^{-٣})}$$

= ١٦٢,٠ جم مول$^{-1}$.

وبما أن الكتلة المولارية المشاهدة (١٦٢,٠ جم مول$^{-1}$) تساوى ٣ × الكتلة المولارية للصيغة C_3H_3O على التقريب (٣ × ٥٥,٠٦) ، فيجب أن تكون الصيغة الجزيئية ثلاثة أضعاف الصيغة الأولية أى $C_9H_9O_3$.

مسألة ٢٦ — ٤ أعطى الإحراق الكامل لعينة من مركب عضوى (X) وزنها ٠,٨٥٨ جم ، ٢,٦٣ جم CO_2 ، ١,٢٨ جم H_2O .

(أ) أوجد النسبة المئوية لتركيب (X) . (ب) ما هى أقل كتلة جزيئية نسبية (Mr) لهذا المركب ؟

(أ) كتلة الكربون فى ٢,٦٣ جم CO_2 وفى العينة هى :

$$\frac{Ar\ C}{Mr\ CO_2} \times \text{كتلة } CO_2 = \frac{١٢,٠١}{٤٤,٠١} \times ٢,٦٣ = ٠,٧١٨ \text{ جم}$$

أى (٠,٧١٨ ÷ ٠,٨٥٨) (١٠٠ ٪) = ٨٣,٧ ٪ فى المركب (X) . وكتلة الهيدروجين فى العينة وفى ١,٢٨ جم H_2O هى :

$$\frac{٢,٠١٦}{١٨,٠١٥}\ (١,٢٨ \text{ جم}) = ٠,١٤٣ \text{ جم}$$

أى (٠,١٤٣ ÷ ٠,٨٥٨) (١٠٠ ٪) = ١٦,٧ ٪ فى المركب (X) . وبما أن حاصل جمع النسب المئوية للكربون والهيدروجين هو ١٠٠,٤ ٪ فيعنى هذا غياب الأكسجين .

(ب) باستخدام الطريقة المذكورة فى مسألة ٢٦ — ٢ .

E		$nE = Ar \div ½E$		٦,٩٧ nE	المضاعف هو ٣
C	٨٣,٧	١٢,٠١	٦,٩٧	١,٠٠	٣,٠٠
H	١٦,٧	١,٠١	١٦,٥	٢,٣٧	٧,١١

ويبدو من هذه النتائج أن الصيغة الأولية هى C_3H_7 ، ولكن هذه الصيغة لا تناسب أى صيغة عامة لأى هيدروكربون ، فان الهيدروكربون لا يمكن أن يحتوى على عدد فردى من ذرات الهيدروجين وعلى هذا لابد من مضاعفة هذه الصيغة لتحصل على C_6H_{14} (الكان C_nH_{2n+2}) . والكتلة النسبية المقابلة هى :

$$(١٢ \times ٦) + (١ \times ١٤) = ٨٦$$

ولو أننا استخدمنا العدد ٨ للمضاعفة فى الجدول السابق لحصلنا على الصيغة الأولية C_8H_{19} وهى تحتوى كذلك على عدد فردى من ذرات الهيدروجين .

مسألة ٢٦ – ٥ عند تحليل مركب (X) أعطى البيانات التالية: (أ) يؤدى إحراق ١١,٩ مج من (X) إلى تكوين ٢٧,٩٤ مج CO_2 ٤,٨٦ مج H_2O . (ب) تمت أكسدة ٢٣,٩ مج من (X) بواسطة HNO_3 المركز ، ثم عولجت النواتج بزيادة من محلول $AgNO_3$ ، حيث تكون ٣٠,٣ مج من AgCl على هيئة راسب . (جـ) يتجمد محلول من ٤,٤٨ جم من (X) فى ٥٠,٠ جم من البنزين عند ٣,٤٠°م (k_f البنزين هو ٥,١٢ $K\ kg\ mol^{-1}$) . ما هى الصيغة الجزيئية لهذا المركب ؟

(أ) $\frac{١٢,٠١}{٤٤,٠١}$ × ٢٧,٩٤ مج CO_2 = ٧,٦٢٥ مج كربون $\frac{\text{٧,٦٢٥ مج C}}{\text{١١,٩ مج (X)}}$ × ١٠٠٪ = ٦٤,١٪ كربون .

$\frac{٢,٠١٦}{١٨,٠١٥}$ × ٤,٦٨ مج H_2O = ٠,٥٢٤ مج هيدروجين $\frac{\text{٠,٥٢٤ مج H}}{\text{١١,٩مج (X)}}$ × ١٠٠٪ = ٤,٤٠٪ هيدروجين .

(ب) يتحول الكلور فى (X) إلى AgCl . ونسبة الكلور فى AgCl هى ٣٥,٤٥ ÷ ١٤٣,٣٢ ، وبما أن وزن AgCl هو ٣٠,٣ مج فإن وزن الكلور فى (X) هو

$\frac{٣٥,٤٥}{١٤٣,٣٢}$ (٣٠,٣ مج) = ٧,٤٩ مج

الوزن الكلى للعينة فى هذه الطريقة هو ٢٣,٩ مج وبذلك تكون نسبة الكلور المئوية فى (X) هى

$\frac{٧,٤٩}{٢٣,٩}$ × ١٠٠ ٪ = ٣١,٣ ٪

النسب المئوية للكربون (٦٤,١) ، الهيدروجين (٤,٤٠) ، الكلور (٣١,٣) تساوى ٩٩,٨ ٪ ، وبذلك فان (X) لا يحتوى على الأكسجين . ويتم الحصول على الصيغة الأولية كما سبق :

E		nE = Ar ÷ %E		٠,٨٨٣/nE	المضاعف هو ١
C	٦٤,١	١٢,٠١	٥,٣٤	٦,٠٥	٦,٠٥
H	٤,٤٠	١,٠١	٤,٣٦	٤,٩٤	٤,٩٤
Cl	٣١,٣	٣٥,٤٥	٠,٨٨٣	١,٠٠	١,٠٠

الصيغة الأولية هى C_6H_5Cl

(جـ) تستخدم بيانات نقطة التجمد لإيجاد الكتلة المولارية للمركب (X) . نقطة تجمد البنزين النقى هى ٢٧٨,٥٠ K (٥,٥٠°م) ويتجمد المحلول المذكور عند ٢٧٦,٤٥ K (٣,٤٥°م) . والانخفاض المشاهد فى درجة التجمد هو :

ΔT_f = ٢٧٨,٥٠ K − ٢٧٦,٤٥ K = ٢,٠٥ K

وتعطى مولية المحلول (molality m) بقانون راؤولت :

$$\Delta T_f = k_f m = k_f \frac{w}{MW}$$

حيث k_f هو ثابت الانخفاض للبنزين و w ، W هما كتلة كل من المذاب والمذيب على الترتيب وهى فى هذه الحالة ٤,٤٨ × ١٠$^{-٣}$ كجم من (X) ، ٥٠,٠ × ١٠$^{-٣}$ كجم من البنزين .

ويتم الحصول على الكتلة المولارية للمركب (X) من :

$$M = \frac{k_f\, w}{\Delta T_f W} = \frac{(٥,١٢)\ (٤,٤٨ \times ١٠^{-٣})}{(٢,٠٥)\ (٥٠,٠ \times ١٠^{-٣})}$$

= ٠,٢٢٣٨ كجم مول$^{-١}$

= ٢٢٣,٨ جم مول$^{-١}$

والكتلة المولارية للمركب C_6H_5Cl (الصيغة الأولية) هي ١١٢,٥٦ جم مول$^{-١}$ ، وبهذا تكون الصيغة الجزيئية التي كتلتها ٢٢٣,٨ جم مول$^{-١}$ هي ٢ × C_6H_5Cl أي $C_{12}H_{10}Cl_2$.

مسألة ٢٦ — ٦ تم تبخير عينة من هيدروكربون وزنها ١١,٧٥ جم عند ١ جو ، ١٠٠°م إلى غاز لتشغل حجما مقداره ٥,٠ لترا . إذا كان هذا المركب مشتق أحادي البروم واحد فقط ، فما هو تركيبه ؟

*

$$M = \frac{(٣٧٣)\ (٨,٣١٤)\ (١١,٧٥)}{(١,٠١ \times ١٠^{٥})\ (٥,٠ \times ١٠^{-٣}\ m^3)}$$

= ٧٢ جم مول$^{-١}$

وبما أن الكتلة المولارية هي ٧٢ جم مول$^{-١}$ ، فإن أقصى عدد من ذرات الكربون يكون خمس ذرات (الكتلة المولارية ٥ × ١٢ = ٦٠ جم مول$^{-١}$) ويتبقى ١٢ (٧٢ — ٦٠) كعدد محتمل لذرات الهيدروجين والمركب هو البنتان (C_5H_{12}) . والنيوبنتان فقط (٢,٢ — ثنائى مثيل بروبان) ، $(CH_3)_4C$ ، هو الذى يعطى مشتقاً واحداً فقط من أحادى البروم .

مسألة ٢٦ — ٧ الكتلة المولارية النسبية Mr للتايروزين ١٨١ . إذا احتوى أحد البروتينات على ٠,٢٢ ٪ من هذا الحمض الأميني فما هي أقل كتلة مولارية لهذا البروتين ؟

* يحتوى المول الواحد من البروتين على ن مول من التايروزين وتكون كتلته ١٨١ ن جم مول$^{-١}$. والكتلة المولارية تصبح :

$$M = \frac{\text{١٨١ ن جم مول}^{-١}}{٠,٠٠٢٢} = \text{٨٢٠٠٠ ن جم مول}^{-١} = \text{٨٢,٠ ن كجم مول}^{-١}$$

وهذا هو الحد الأدنى حيث ن = ١ .

مسألة ٢٦ — ٨ الهيموجلوبين عبارة عن كروموبروتين به أربع ذرات من الحديد (Ar = ٥٦) فى كل جزىء . ويتبين من التحليل احتوائه على ٠,٣٥ ٪ حديد ، فما هي الكتلة المولارية النسبية (Mr) للهيموجلوبين ؟

تمثل ذرات الحديد الأربع ما قيمته ٠,٣٥ ٪ من الكتلة المولارية للبروتين ، وعلى ذلك

$$Mr = \frac{٤ \times ٥٦}{٠,٠٠٣٥} = ٦٤٠٠٠$$

مسألة ٢٦ — ٩ عند معالجة ١,٧٨ جم من حمض الفا — أميني نشيط ضوئياً (A) بحمض النتروز HONO ، تصاعد ٤٤٨ سم^{٣} من النتروجين عند معدل الضغط والحرارة ، فما هي الصيغة الجزيئية لهذا الحمض ؟

كمية النتروجين المتصاعد هى :

$$\frac{0{,}448 \ dm^3}{22{,}4 \ dm^3 mol^{-1}} = 0{,}020 \text{ مول}$$

وبما أن مولا واحداً من (A) يعطى مولا واحداً من النتروجين فهذا يعنى أن ١,٧٨ جم من (A) المستخدمة تساوى هى الأخرى ٠,٠٢٠ مول من (A) وتصبح الكتلة المولارية :

$$M = \frac{1{,}78}{0{,}020} = 89{,}0 \text{ جم مول}^{-1}$$

والجزء الأساسى فى أى حمض ألفا — أمينى هو

$$-\overset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-COO^-$$

وكتلته المولارية هى ٧٣ جم مول$^{-1}$. وبما أن الكتلة المولارية للمركب (A) هى ٨٩,٠ جم مول$^{-1}$ فإن المستبدلات المرتبطة بهذا الجزء يجب أن تكون كتلتها M = ١٦ جم مول$^{-1}$. وهذا يتفق مع مجموعة CH_3 واحدة (١٥ جم مول$^{-1}$) ، وذرة هيدروجين واحدة (١ جم مول$^{-1}$) ، والمركب هو الألانين (حمض ألفا — أمينو بروبانويك) وهو نشيط ضوئياً .

٢٦ — ٢ الخواص المرتبطة

مسألة ٢٦ — ١٠ ثابت الانخفاض (ثابت الانخفاض الجزيئى لنقطة التجمد) لكافور كذيب هو ٤٠ K كجم مول$^{-1}$. وينصهر الكافور النقى عند ٤٥٢ K (١٧٩°م) . وعند إذابة ٠,١٠٨ جم من مركب A فى ٠,٩٠ جم من الكافور ، ينصهر المحلول عند ٤٣٩ K (١٦٦°م) . أوجد الكتلة الجزيئية النسبية (Mr) للمركب A .

يعطى قانون راؤولت (مسألة ٢٦ — ٥ (جـ)) الانخفاض فى نقطة التجمد كما يلى :

$$\Delta T_f = k_f \frac{w}{MW},$$

$$\therefore M = \frac{k_f w}{\Delta T_f W} = \frac{(40)(0{,}108 \times 10^{-3})}{(13)(0{,}90 \times 10^{-3})}$$

$$= 0{,}3692 \text{ كجم مول}^{-1}$$

$$= 369{,}2 \text{ جم مول}^{-1}$$

$$\therefore Mr = 369{,}2$$

مسألة ٢٦ — ١١ الكتل الجزيئية النسبية للجزيئات الكبيرة مثل البروتينات ، والنشا والبوليمرات التخليقية يفضل تعيينها عن طريق الضغوط الأسموزية . الضغط الأسموزى (π) لمحلول بولى بروبيلين فى البنزين عند ٢٩٨ K (٢٥°م) هو ٢٠,٦ Nm^{-2} (٠,١٥٥ Torr) ويحتوى هذا المحلول على ٠,٢٠ جم من البوليمر فى ٠,١ × ١٠$^{-3}$ m^3 (أو ٠,١ dm^3 ، ١٠٠ سم^3) من البنزين . أوجد Mr لهذا البوليمر .

• معادلة الضغط الأسموزى هى $\pi V = nRT$ حيث V هى حجم المذيب ، n هى كمية المذاب . وبما أن

$$n = \frac{w}{M}, \pi = \frac{WRT}{MV} \text{ and } M = \frac{WRT}{\pi V}$$

$$\therefore M = \frac{(٠,٢٠)(٨,٣١٤)(٢٩٨)}{(٢٠,٦)(١٠ \times ٠,١^{-٣})}$$

وبما أن $N = Jm^{-1}$ فإن M = ٢,٤١ × ١٠^{٥} جم مول$^{-١}$ ، Mr = ٢,٤١ × ١٠^{٥} .

٢٦ — ٣ الحصيلة

مسألة ٢٦ — ١٢ فى تحضير السيكلو هكسين من السيكلو هكسانول ، أعطت ٥٠ جم من سيكلو هكسانول حصيلة قدرها ٢٠ جم من سيكلو هكسين ، فما هى النسبة المئوية لحصيلة السيكلو هكسين ؟

• المعادلة هى $C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{10} + H_2O$. ويعطى مول واحد من السيكلو هكسانول (Mr = ١٠٠) مول واحد من السيكلو هكسين (Mr = ٨٢) إذا كانت الحصيلة ١٠٠ ٪ (الحصيلة النظرية) . وقد استخدم فى هذا التفاعل ٥٠ جم (٠,٥٠ مول) من السيكلو هكسانول وبذلك تكون الحصيلة النظرية من السيكلو هكسين هى ٠,٥٠ مول (٤١ جم) . وبما أنه قد تم الحصول فعلا على ٢٠ جم من السيكلو هكسين ، فإن النسبة المئوية للحصيلة هى :

$$\frac{\text{الحصيلة الفعلية}}{\text{الحصيلة النظرية}} \times ١٠٠ \,\% = \frac{٢٠}{٤١} \times ١٠٠ = ٤٩ \,\%$$

مسألة ٢٦ — ١٣ عند نيترة البنزين ، أعطت ١٠ جم من البنزين ٧٩,١ ٪ من النتروبنزين ، فما هى كمية النتروبنزين المتكونة ؟

• توضح المعادلة

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

أن مول واحد من البنزين (٧٨ جم) يعطى مولا واحدا من النتروبنزين (١٢٣ جم) إذا كانت الحصيلة ١٠٠ ٪ . وإذا استخدمنا ١٠ جم من البنزين (١٠/٧٨ مول) ، فان الحصيلة ١٠٠ ٪ تعطى ١٠/٧٨ مول من النتروبنزين وهي :

$$\left[\frac{١٠}{٧٨}\text{ مول}\right]\left[١٢٣ \frac{\text{جم}}{\text{مول}}\right] = ١٦ \text{ جم}$$

والحصيلة الفعلية هى ٧٩,١ ٪ من هذه القيمة أو ٠,٧٩١ × ١٦ = ١٣ جم .

مسألة ٢٦ — ١٤ يتفاعل الفينول مع P_2S_5 لتكوين ثيوفينول .

$$5C_6H_5OH + P_2S_5 \longrightarrow 5C_6H_5SH + P_2O_5$$

إذا تفاعل ٢٣,٥ جم من الفينول مع ١٠ جم من P_2S_5 ، فما هو الوزن النظرى لمركب PhSH المتكون ؟ .

• توضح المعادلة المتزنة أن ٥ مول من الفينول (٥ × Mr = ٤٧٠) تتفاعل مع مول واحد من P_2S_5 (Mr = ٢٢٢) لتعطى ٥ مول من PhSH (٥ × Mr = ٥٥٠) . ويحتوى خليط التفاعل على ٢٣,٥ جم (٠,٢٥ مول) من الفينول ، ١٠ جم (٠,٠٤٥ مول) من P_2S_5 . وتستخدم النسبة ٥ مول C_6H_5OH إلى مول واحد من P_2S_5 لبيان أن ٠,٢٥ مول من الفنيول

تحتاج إلى (٠,٢٥) / ٥ = ٠,٠٥٠ مول P_2S_5 لاستكمال التفاعل . وبما أن ٠,٠٤٥ مول من P_2S_5 هو الذى يتفاعل فقط فإن هذا يعنى وجود زيادة من الفينول . وتبنى الحصيلة النظرية على P_2S_5 الذى يسمى المادة المتفاعلة المحددة . وكمية PhSH المتكونة من ٠,٠٤٥ مول P_2S_5 هى ٥ × ٠,٠٤٥ مول = ٠,٢٢٥ مول ، أو ٢٤,٨ جم .

مسألة ٢٩ – ١٥ فى سلسلة التفاعلات المبينة فيما بعد ، تتحول ١٨٠ جم من الإيثان إلى ٢ – برومو بيوتان $(CH_3CHBrCH_2CH_3)$ ما هى كمية ٢ – برومو بيوتان الناتجة ؟

(١) (حصيلة ٥٠ ٪) $C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow HBr + C_2H_5Br$

(٢) (حصيلة ٣٣ ٪) $2C_2H_5Br + 2Na \longrightarrow C_4H_{10} + 2NaBr$

(٣) (حصيلة ٤٠ ٪) $C_4H_{10} + Br_2 \longrightarrow HBr + CH_3CHBrCH_2CH_3$

• كمية الإيثان المستخدمة هى

$$\frac{\text{١٨٠ جم}}{\text{٣٠ جم مول}^{-1}} = \text{٦,٠ مول}$$

فى تفاعل (١) يتكون ٣,٠ مول من C_2H_5Br بحصيلة قدرها ٥٠ ٪ . وفى تفاعل (٢) يعطى ٢ مول C_2H_5Br مول واحد C_4H_{10} إذا كانت الحصيلة ١٠٠ ٪ ، وعلى ذلك فإن ٣,٠ مول من C_2H_5Br تعطى نظريا ١,٥ مول من C_4H_{10} . وبما أن حصيلة تفاعل (٢) هى ٣٣ ٪ فإن ٠,٣٣ × ١,٥ مول = ٠,٥٠ مول من C_4H_{10} هو الذى يتكون فقط . ومن تفاعل (٣) وهو تفاعل ١ : ١ مولار ، تكون حصيلة ٤٠ ٪ من ٠,٥٠ مول C_4H_{10} هى ٠,٢٠ مول $CH_3CHBrCH_2CH_3$ وهى تساوى

(٠,٢٠ مول) (١٣٧ جم / مول) = ٢٧ جم

٢٦ — ٤ معادلة الأحماض الكربوكسيلية بالمعايرة

مسألة ٢٩ – ١٦ تمت معادلة ١٠ جم من حمض كربوكسيل ، Mr = ١١٨ ، بمعايرته بواسطة ١٦٩,٦ مل (٠,١٦٩٦ L) من محلول KOH المائى تركيزه ١,٠ مول dm^3 (١,٠ مولار) وعند تسخين مول واحد من هذا الحمض فإنه يفقد مولا واحداً من H_2O دون أن يفقد CO_2 ، فما هو هذا الحمض ؟

• تركيز المحلول c عبارة عن كمية KOH الموجودة فى وحدة الحجم (فى هذه الحالة اللتر أو dm^3) وعلى ذلك ، يحتوى ١,٠ لتر من المحلول على ١,٠ مول من KOH . وبما أن $c = n/V$ ، فإن $n = Vc$. وكمية KOH المستخدمة لمعادلة ١٠ جم من الحمض هى Vc = n = (١,٠ $mol\,L^{-1}$) (٠,١٦٩٦ لتر) = ٠,١٦٩٦ مول .

وبما أن ٠,١٦٩٦ مول KOH تتفاعل مع ١٠ جم من الحمض فإن مول واحد من KOH يتفاعل مع

$$\frac{\text{١٠}}{\text{٠,١٦٩٦}} = \text{٥٨,٩٦ جم من الحمض .}$$

وبما أننا نعرف أن الكتلة المولارية لحمض هى ١١٨ جم مول$^{-1}$ (أى أن المول كتلته ١١٨ جم) فإن هذا يعنى أن التفاعل بين KOH والحمض تكون نسبته المولارية هى ٢ : ١ ، أى أن ٢ مول KOH تتفاعل مع مول واحد من الحمض .

يجب أن يحتوى الحمض على مجموعتى كربوكسيل .

كتلة ٢ مول (COOH) هى ٩٠ جم ، وكتلة مول واحد من الحمض هى ١١٨ جم ، وقد يرجع الفرق (٢٨ جم) إلى وجود ذرتى كربون وأربع ذرات هيدروجين $(CH_2)_2$. وبما أنه لا يتم فقد CO_2 بالتسخين ، فإن مجموعتى الكربوكسيل يجب أن تكونا على ذرتى كربون منفصلتين . والحمض هو حمض سكسنيك (حمض بيوتان – ١,٤ – دايويك) HOOC—CH₂—CH₂—COOH

مسألة ٢٦ – ١٧ يتفكك الحمض الكربوكسيل (A) بالتسخين معطياً حمضاً كربوكسيلياً (B) ، CO_2 . وفى معايرتين منفصلتين ، يتفاعل مول واحد من KOH مع ٥٢ جم من (A) أو مع ٦٠ جم من (B) ، فما هو تركيب (A) ؟

• بما أن (A) يفقد CO_2 بالتسخين ، فإنه قد يحتوى على مجموعتى كربوكسيل على الأقل ، ويتفاعل مع KOH بنسبة مولارية ٢ : ١ (على الأقل) ، وعلى هذا يجب أن تكون كتلة مول واحد من (A) مساوية ٢ × ٥٢ جم أو ١٠٤ جم على الأقل . وإذا فرضنا أن (B) هو حمض أحادى الكربوكسيل ، فإن كتلة مول واحد من (COOH) تساوى ٤٥ جم وكتلة مول واحد من (B) تساوى ٦٠ جم ، ويجب أن يعزى الفرق إلى وجود مجموعة CH_3 (كتلتها المولارية ١٥ جم مول$^{-1}$) . وعلى ذلك يكون (B) هو CH_3COOH ، (A) هو HOOC — CH_2 — COOH (حمض مالونيك ، حمض بروبان – ١،٣ – دايويك) .

٢٦ — ٥ الاتزان الكيميائى

مسألة ٢٦ – ١٨ ثابت الاتزان لتفاعل

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

هو ٤٫٠ عند درجة حرارة الغرفة . وعند خلط مول واحد من كل من C_2H_5OH ، CH_3COOH ، فكم مول يتكون من أسيتات الأثيل عند حالة الإتزان ؟

• يعنى ثابت الإتزان لتفاعل كما يلى

$$K_e = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

الكميات الأصلية من الكحول والحمض هى مول واحد لكل منهما ، وإذا فرضنا وجود س مول من الاستر عند الاتزان فسوف يكون هناك كذلك س مول من الماء ، ويتبقى (١ — س) مول من كل من الحمض والكحول . وإذا كان حجم المحلول عند الاتزان هو ح فان

$$٤ = \frac{(س / ح)(س / ح)}{\left[\frac{١ - س}{ح}\right]\left[\frac{١ - س}{ح}\right]} = \frac{س^٢}{١ - ٢ س + س^٢}$$

$$٤ - ٨ س + ٤ س^٢ = س^٢$$

$$٣ س^٢ - ٨ + ٤ = صفر$$

وبحل هذه المعادلة ينتج :

$$س = \frac{-ب \pm \sqrt{ب^٢ - ٤ أ حـ}}{٢ أ} = \frac{٨ \pm \sqrt{٦٤ - ٤٨}}{٦} = ٢ ، ٠٫٦٧$$

والحل س = ٢ يعد مستحيلا لأنه لا يمكن أن يوجد أكثر من مول واحد من الاستر حتى ولو سرى التفاعل إلى نهايته . وبناء على ذلك يوجد ٠٫٦٧ مول من أسيتات الأثيل عند الاتزان . وإذا لم نعلم قيمة ح ، فلن نستطيع حل المعادلة لحصول على قيمة عددية لتركيز الاستر ($CH_3COOC_2H_5$) . وفى الحقيقة إذا لم تتساو أعداد جزيئات المواد المتفاعلة مع أعداد جزيئات المواد الناتجة فى المعادلة المتزنة ، فلن يمكننا حتى أن نعين عدد جزيئات الاستر الموجودة ، لأن ح لن يمكن إسقاطها من التعبير الخاص بثابت الاتزان K_e .

مسألة ٢٦ – ١٩ ثابت الاتزان لتفاعل التالى

$$6CH_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6$$

فورمالدهيد جلوكوز

هو ٦ × ١٠^٢٢ . ما عدد مولات CH_2O التى توجد نظرياً عند الاتزان فى لتر واحد من محلول مائى أذيب فيه ١,٠ مول من الجلوكوز ؟

دعنا نكتب :

	التركيز الأصلى مول لتر^-١	تركيز الاتزان مول لتر^-١
$C_6H_{12}O_6$	١	١ − س
CH_2O	صفر	٦ س

وعندئذ :

$$K_c = \frac{[C_6H_{12}O_6]}{[HCHO]^6}$$

$$٦ \times ١٠^{٢٢} = \frac{١ - س}{(٦\ س)^٦}$$

وبفرض أن س يمكن إهمالها بالنسبة إلى ١ ، فإن ١ − س ≈ ١ ،

$$س^٦ \approx \frac{١}{٦^٧ (١٠^{٢٢})} = \frac{١٠^{٨} \div ٦^{٧}}{١٠^{٣٠}} = ٣٥٧ \times ١٠^{-٣٠}$$

وعلى ذلك س = ٢,٦٦ × ١٠^-٥ (وهى حقاً أقل كثيراً من ١) ، وتركيز الاتزان للفورمالدهيد هو ٦ س = ١,٤٤ × ١٠^-٤ مول لتر^-١

٢٦ — ٦ مسائل التقطير

مسألة ٢٦ — ٢٠ تم مزج سائلين متطايرين تامى الامتزاج عند ٢٩٨ K . وعند هذه الدرجة كان الضغط البخارى للمادة النقية A (p_A^0) هو ١,٣٣ × ١٠^٤ Nm^{-2} وضغط المادة النقية B (p_B^0) هو ٣,١٩ × ١٠^٤ Nm^{-2} . ماهو الكسر الجزيئى للمادة A فى البخار المتزن مع محلول مثالى من ٣ مول A ، ٥ مول B ؟

* عدد جزيئات (A + B) فى السائل يساوى ٨ . x_A (الكسر الجزيئى للمادة A) هو ٣/٨ = ٠,٣٧٥ ، x_B هو ٥/٨ = ٠,٦٢٥ ، ويعتمد تركيب البخار على الكسر الجزيئى للمادتين وكذلك على الضغط البخارى لكل من A ، B فى المحلول . وتحسب الضغوط البخارية لكل من A،B وهما P_A ، P_B من قانون راؤولت $p_A = p_A^0 x_A$ ، $p = p_B x_B$

P_A = (١,٣٣ × ١٠^٤) (٠,٣٧٥) = ٠,٤٩٩ × ١٠^٤ Nm^{-2}

P_B = (٣,١٩ × ١٠^٤) (٠,٦٢٥) = ١,٩٩٣ × ١٠^٤ Nm^{-2}

الضغط البخارى الكلى = ٢,٤٩٢ × ١٠^٤ Nm^{-2}

والكسر الجزيئى للمادة A فى البخار هو الكسر من الضغط البخارى الكلى الذى يعزى إلى A :

$$x_A = \frac{٠,٤٩٩ \times ١٠^{٤}}{٢,٤٩٢ \times ١٠^{٤}} = ٠,٢٠$$

ويكون الكسر الجزيئى للمركبة الأكثر تطايراً ، وهى B ، فى الخليط ، أكبر عادة فى الطور الغازى عنه فى الطور السائل الذى يتلامس معه .

مسألة ٢٦ – ٢١ لايمتزج الماء (M_r = ١٨ ، الضغط البخارى عند K ٣٥٣ = ٠,٤٧٢ × ١٠° Nm^{-2}) مع ع – أوكتان (M_r = ١٠٨ ، الضغط البخارى عند K ٣٥٣ = ٠,٢٣٣ × ١٠° Nm^{-2}) . ماهو الضغط البخارى عند K ٣٥٣ لخليط متساوى المولارية من السائلين ؟

• يساهم كل من السائلين غير القابلين للامتزاج فى الضغط البخارى للخليط وكأن السائل الآخر غير موجود . والضغط البخارى للخليط ، بصرف النظر عن الكميات النسبية الموجودة من كل سائل ، يساوى حاصل جمع الضغوط البخارية المفردة .

$$(٠,٤٧٢ + ٠,٢٣٣)\ ١٠^{٥}\ Nm^{-2} = ٠,٧٠٥ \times ١٠^{٥}\ Nm^{-2}$$

مسألة ٢٦ – ٢٢ يتقطر خليط غير قابل للامتزاج من كتل متساوية من سائل عضوى (X) ومن الماء ، عند ٩٨°م عندما يكون الضغط الجوى ٠,٩٧٦ × ١٠° Nm^{-2} . وعند هذه الدرجة يكون الضغط البخارى للماء مساوياً ٠,٩٤٩ × ١٠° Nm^{-2} . وإذا تبين أن القطير ، بعد بضع دقائق ، يحتوى على قدر من الماء يزيد خمس مرات بالوزن عن السائل (X) ، فما هى الكتلة المولارية للسائل (X) ؟

• السائل (X) والماء لايمتزجان ، وفى هذه العملية المسماة بالتقطير البخارى ، يشترك كل منهما بضغطه البخارى فى الضغط الكلى ، وليس لكمية كل مركبة فى السائل أهمية تذكر . وعند درجة غليان الخليط ، ٩٨°م ، يكون حاصل جمع الضغوط البخارية للماء والسائل (X) مساوياً للضغط الخارجى ٠,٩٧٦ × ١٠° Nm^{-2} . وبما أن الضغط البخارى للماء ٠,٩٤٩ × ١٠° Nm^{-2} . عند ٩٨°م ، فإن الضغط البخارى للسائل (X) يكون ٠,٩٧٦ – ٠,٩٤٩ = ٠,٠٢٧ × ١٠° Nm^{-2} .

ويتناسب عدد المولات التى تتقطر من مركبة ما تناسباً طردياً مع ضغطها البخارى :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{(X)}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{(X)}}$$

ويساوى عدد المولات (n) الكتلة (w) بالجرامات مقسومة على M ، وهكذا :

$$\frac{w_{H_2O}/M_{H_2O}}{w_{(X)}/M_{(X)}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{(X)}}$$

ولإيجاد قيمة $M(x)$

$$M_{(X)} = \frac{(w_{(X)})(p_{H_2O})(M_{H_2O})}{(w_{(X)})(p_{(X)})}$$

وبالتعويض عن $w(x)/wH_2O$ بالقيمة ١/٥ نحصل على :

$$M(x) = \frac{(١٨)(٠,٩٤٩ \times ١٠^{٥})(١)}{(٠,٠٢٧ \times ١٠^{٥})(٥)} = ١٢٦,٥ \text{ جم مول}^{-1}$$

مسألة ٢٦ – ٢٣ يمثل الشكل ٢٦ – ١ منحنى درجة الغليان لخليط ثنائى مثالى من سائلين A ، B .

(أ) هل يمثل تركيب السائل بالمنحنى العلوى (المتقطع) أو بالمنحنى السفلى (المتصل) ؟

(ب) ماهى درجة الحرارة التى يغلى عندها سائل كسره الجزيئى ٠,٦٢ B ؟

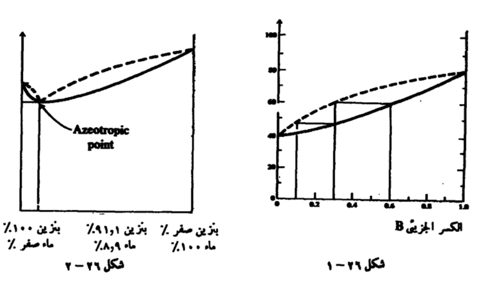
(جـ) ماهو الكسر الجزيئى لكل من A ، B فى البخار المتزن مع سائل يحتوى على كسر جزيئى ٠,٦٢ B ؟

(د) إذا كثف البخار من (جـ) إلى سائل فماذا يكون تركيبه ؟

(هـ) ماهو تركيب البخار المتزن مع السائل المتكثف فى (د) ؟ .

• (أ) يدل الخط الأسفل (المتصل) على تركيب السائل نظراً لأنه يعطى كسراً جزيئياً أعلى من المركبة B ذات درجة الغليان الأعلى ، عند كل درجة حرارة .

(ب) حوالى ٦٠°م . (جـ) ٠,٢٩ B ، ٠,٧١ A (حاصل الجمع يجب أن يكون ١) . (د) تماماً كما فى (جـ) نظراً لأن تكثيف البخار إلى سائل لايغير التركيب . (هـ) ٠,١٠ B ، ٠,٩٠ A .



شكل ٢٦ — ١

شكل ٢٦ — ٢

مسألة ٢٦ — ٢٤ يغلى كل من البنزين والماء عند ٨٠,١°م ، ١٠٠°م على الترتيب ، ويتقطر أزيوتروب تركيبه ٩١,١ ٪ بنزين، ٨,٩٪ ماء عند ٦٩,٤°م . ارسم منحنى درجة الغليان ضد التركيب .

انظر شكل ٢٦ — ٢

مسألة ٢٦ — ٢٥ لماذا تؤدى إضافة NaCl إلى زيادة كفاءة التقطير البخارى للأنيلين ؟

لأن هذا يؤدى إلى الإقلال من الضغط البخارى الجزئى لمحلول الملح ، وتكون درجة غليان محلول الملح المائى أعلى من درجة غليان الماء . وفى درجات الحرارة الأعلى ، يكون الضغط البخارى للأنيلين أكبر ويتقطر بكفاءة أكثر .

٢٦ — ٧ الاستخلاص بالمذيبات

مسألة ٢٦ — ٢٦ يذوب مركب عضوى (X) فى كل من الماء والأثير . وعند استخدام ١٠ مل من الأثير لاستخلاص (X) من ٢٠ مل من محلول مائى يحتوى على ٦,٠ جم (X) ، تبين أن ٤,٠ جم من (X) قد تم استخلاصها بالأثير . ماهو ثابت التوزيع K_D للمركب (X) بين كل من الأثير بالماء ؟ K_D لمذاب فى مذيبين لايمتزجان هو :

$$K_D = \frac{\text{عدد جرامات المذاب فى مليلتر المذيب A}}{\text{عدد جرامات المذاب فى مليلتر المذيب B}}$$

يؤخذ الماء على أنه المذيب B .

$$K_D = \frac{\text{٤,٠ جم / ١٠ مل أثير}}{\text{٢,٠ جم / ٢٠ مل ماء}} = \text{٤,٠}$$

مسألة ٢٦ — ٢٧ كم عدد جرامات المذاب (X) (مسألة ٢٦ — ٢٦) التى يمكن استخلاصها من ٢٠ مل ماء تحتوى على ٦,٠ جم من (X) بواسطة (أ) ٢٠ مل أثير ، (ب) استخلاصان متتابعان بالأثير يتكون كل منهما من ١٠ مل ؟

* (أ) لنفرض أن س هي عدد جرامات المذاب في الأثير ، وعلى ذلك يتبقى (٦٫٠ − س) جم من المذاب في الماء .

$$K_D = ٤٫٠ = \frac{(\text{س جم}) / (\text{٢٠ مل أثير})}{(٦٫٠ - \text{س}) \text{ جم} / (\text{٢٠ مل ماء})} = \frac{\text{س}}{٦٫٠ - \text{س}}$$

س = ٤٫٨ جم من المذاب في الأثير .

(ب) من مسألة ٢٦ − ٢٦ ، كل ١٠ مل أثير تستخلص ٤٫٠ جم من (X) تاركة ٢٫٠ جم (X) في ٢٠ مل من الماء . وتحسب الكمية س المستخلصة بالجزء الثاني من الأثير (١٠ مل) كما يلي :

$$K_D = ٤٫٠ \quad \frac{(\text{س جم}) / (\text{٢٠ مل أثير})}{(٦٫٠ - \text{س}) \text{ جم} / (\text{٦٠ مل ماء})} = \frac{\text{س} / ٢٠}{(٢٫٠ - \text{س}) / ٢٠}$$

س = ١٫٣ جم من المذاب في الأثير .

ويؤدي استخلاصان متتابعان بواسطة ١٠ مل أثير في كل مرة إلى استخلاص ٤٫٠ + ١٫٣ = ٥٫٣ جم من المذاب . وفي جزء (أ) أدى استخلاص واحد بواسطة ٢٠ مل أثير إلى استخلاص ٤٫٨ جم فقط .

مسألة ٢٦ — ٢٨ تمت معادلة ٥٠ مل من محلول مائي لحمض RCOOH بواسطة ٥٠ مل NaOH . وعند استخلاص ٣٠ مل من هذا المحلول بواسطة ٢٥ مل من الأثير ، تبقى محلول مائي تمت معادلته بواسطة ٢٠ مل NaOH فقط . أوجد معامل التوزيع K_D لحمض بين الماء والأثير .

* بما أن RCOOH في ٥٠ مل من المحلول تكافىء ٥٠ مل NaOH ، فإن كميات الحمض في ٣٠ مل من المحلول النهائي وفي الأثير يجب أن تكافىء على الترتيب ٢٠ مل ، ١٠ مل NaOH . ويترتب على ذلك أنه نظراً لأننا نتعامل مع تركيز ثابت من RCOOH فإن كتل RCOOH في ٣٠ مل من المحلول المائي وفي الأثير تكون بنسبة ٢٠ : ١٠ ، ويكون لدينا :

$$K_D = \frac{١٠ / (\text{٢٥ مل أثير})}{٢٠ / (\text{٣٠ مل ماء})} = ٠٫٦٠$$

(إذا أردنا الدقة ، فإن ٣٠ مل هي حجم المحلول المائي وليست حجم المذيب ، ولكن يمكن إهمال الفرق) .

مسائل إضافية

مسألة ٢٦ – ٢٩ (أ) أوجد الصيغة الأولية لهيدروكربون الذى تكون النسبة المئوية لتركيبه هى C = ٨٥,٦٣ ٪ ، H = ١٤,٣٧٪
(ب) إلى أى صنف ينتمى هذا الهيدروكربون ؟

$$(أ)\ C\ \frac{٨٥,٦٣}{١٢,٠١}\ H\ \frac{١٤,٣٧}{١} = C\ ٧,١٣٠\ \ H\ ١٤,٢٦ = \frac{١٤,٢٦}{٧,١٣٠} = C_1H = CH_2$$

(ب) الألكينات . CH_2 تتمشى مع الصيغة العامة C_nH_{2n}.

مسألة ٢٦ – ٣٠ اشتق الصيغة الأولية لمركب يحتوى على ٦٣,١ ٪ كربون ، ١١,٩٢٪ هيدروجين ، ٢٤,٩٧٪ فلور .

$$C^*\ \frac{٦٣,١}{١٢,٠١}\ H\ \frac{١١,٩٢}{١}\ F\ \frac{٢٤,٩٧}{١٨,٩٩} = C\ ٥,٢٥\ H\ ١١,٨٣\ F\ ١,٣١٥ = C\frac{٥,٢٥}{١,٣١٥}$$

$$H\ \frac{١١,٨٣}{١,٣١٥}\ F\ \frac{١,٣١٥}{١,٣١٥} = C_4H_9F$$

مسألة ٢٦ – ٣١ إذا تأكسد ١,٥٠٠ جم من حمض كربوكسيل أحادى الهيدروكسيل ، أكسدة تامة ليعطى ١,٧٣٨ جم CO_2 ، ٠,٧١١ جم H_2O ، اذكر صيغته الجزيئية واقترح له صيغة تركيبية .

* يتكون ١,٠٠٠ جم من الحمض مما يلى :

$$\frac{١٢,٠١}{٤٤,٠١}\ (١,٧٣٨\ \text{جم}) = ٠,٤٧٤٣\ \text{جم كربون}$$

$$\text{،}\quad \frac{٢,٠١٦}{١٨,٠١٦}\ (٠,٧١١\ \text{جم}) = ٠,٠٧٩٦\ \text{جم هيدروجين}$$

$$\text{،}\quad ١,٠٠٠ - (٠,٤٧٤٣ + ٠,٠٧٩٦) = ٠,٩٤٦١\ \text{جم اكسجين}$$

والصيغة هى :

$$C\ \frac{٠,٤٧٤٣}{١٢,٠١}\ H\ \frac{٠,٠٧٩٦}{١,٠٠٨}\ O\ \frac{٠,٩٤٦١}{١٦,٠٠} = C\ ٠,٠٤\ H\ ٠,٠٨\ O\ ٠,٠٦ = C_2H_4O_3$$

أو $HOCH_2COOH$.

مسألة ٢٦ – ٣٢ تحتوى عينة من نشا البطاطس (A) على ٠,٠٨٦٪ فوسفور . أوجد متوسط الكتلة المولارية M للمادة إذا احتوى كل جزىء على ذرة واحدة من الفوسفور P .

$$M_A = \frac{٣١,٠\ \text{جم}\ P/\text{جزئ}\ A}{٠,٠٠٠٨٦\ \text{جم}\ P/\text{جم}\ A} = ٣٦٠٠٠\ \text{جم مول}^{-1}$$

مسألة ٢٦ – ٣٣ نقطة التجمد لمحلول محضر بإذابة ٠,٥١٢ جم (٠,٥١٢ × ١٠$^{-٣}$ كجم) من مادة (A) فى ٨,٠٣ جم (٨,٠٣ × ١٠$^{-٣}$ كجم (من النفثالين هى ٧٥,٢° م (K ٣٤٨,٢) . النفثالين الذى درجة انصهاره = ٣٥٣,٦ K ، k_f = ٦,٨ kg K mol^{-1} . أوجد الكتلة المولارية M لمادة (A) .

$$M = \frac{k_f w}{WT} = \frac{(٦,٨)\ (٠,٥١٢ \times ١٠^{-٣})}{(٥,٤)\ (٨,٠٣ \times ١٠^{-٣})} = ٠,٠٨٠٣ \text{ كجم مول}^{-١}$$

مسألة ٢٦ – ٣٤ الضغط الأسموزى لمحلول مائى يحتوى على ٤٦,٠ جم من مادة (B) لكل dm^3 من المحلول هو ١١,٢ جو (١١,٣ × ١٠^٥ Nm^{-2}) عند درجة الصفر المئوى . أوجد الكتلة المولارية M لمادة (B) .

$$M^* = \frac{wRT}{pV} = \frac{(٤٦,٠)\ (٨,٣١٤)\ (٢٧٣)}{(١١,٣ \times ١٠^٥)\ (١,٠ \times ١٠^{-٣})} = ٩٢,٤ \text{ جم مول}^{-١}$$

مسألة ٢٦ – ٣٥ ماهو عدد جرامات الفينول (P) التى يمكن الحصول عليها بالتحلل المائى لملح الديازونيوم المتكون من ١٠٦ جم أنيلين (A) إذا كانت الحصيلة الكلية هى ٤٢ ٪ ؟

* الحصيلة من $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5N_2^+ \rightarrow C_6H_5NH_2$ هى :

$$\frac{(١٠٦ \text{ جم A})\ (٩٤ \text{ جم P / مول P})\ (٠,٤٢ \text{ مول P / مول A})}{٩٣ \text{ جم A / مول A}} = ٤٥ \text{ جم P}$$

مسألة ٢٦ – ٣٦ ماهى الكمية القصوى من CH_3Cl التى يمكن تحضيرها من ٢٠,٠ جم CH_4 ، ١٠,٠ جم Cl_2 بواسطة التفاعل $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ ؟

* ٢٠,٠ جم CH_4 عبارة عن ١,٢٥ مول ، ١٠,٠ جم Cl_2 عبارة عن ٠,١٤١ مول ، وعلى ذلك يكون الكلور هو المادة المتفاعلة المحددة . وتعطى معادلة التفاعل النسبة المولارية بين $CH_3Cl : Cl_2$ وهى ١ : ١ ، وعلى هذا فإن الحصيلة النظرية (القصوى) تكون ٠,١٤١ مول من CH_3Cl أو

٠,١٤١ مول × ٥٠,٤٨ جم مول$^{-١}$ = ٧,١٢ جم

مسألة ٢٦ – ٣٧ ماهى النسبة المئوية لحصيلة ، إذا تكون ١٤,٨ جم من حمض البروبانويك بتحلل ١٢,٥ جم من البروبيونتريل ؟

* توضح المعادلة

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH + NH_3$$

$$(Mr = ٥٥,١) \qquad\qquad (Mr = ٧٤,١)$$

نسبة مولارية ١ : ١ . وعلى هذا تكون الحصيلة النظرية لحمض CH_3CH_2COOH هى

$$\frac{١٢,٥ \text{ جم نتريل}}{٥٥,١ \text{ جم نتريل / مول نتريل}} \times \frac{١ \text{ مول حمض}}{١ \text{ مول نتريل}} \times ٧٤,١ \frac{\text{جم حمض}}{\text{مول حمض}} = ١٦,٨ \text{ جم حمض}$$

، الحصيلة ٪ $= \frac{١٤,٨ \text{ جم}}{١٦,٨ \text{ جم}} \times ١٠٠ ٪ = ٨٨,١ ٪$.

مسألة ٢٦ – ٣٨ : ٠,٢٥٥ جم من حمض عضوى تمت معادلتها بواسطة ٥٠,٠ مل (٠,٠٥٠ لتر) من KOH المائى تركيزه ٠,٠٥٠ مول لتر$^{-1}$ (٠,٠٥ مولار). احسب القيم الممكنة للكتلة المولارية M للحمض.

* كمية KOH الموجودة فى ٠,٠٥٠ لتر من المحلول هى (٠,٠٥٠ لتر) (٠,٠٥٠ مول لتر$^{-1}$) = ٠,٠٠٢٥ مول. وبما أن هذه الكمية تتفاعل مع ٠,٢٥٥ جم من الحمض، فإن أدنى حد للكتلة المولارية M للحمض هو

$$M = \frac{\text{٠,٢٢٥ جم}}{\text{٠,٠٠٢٥ مول}} = \text{٩٠ جم مول}^{-1}$$

(الكتلة المولارية الفعلية للحمض ستكون عدداً صحيحاً من مضاعفات ٩٠ جم مول$^{-1}$. ويعتمد هذا على كون الحمض ثنائى القاعدية أو ثلاثى القاعدية .. الخ).

مسألة ٢٦ – ٣٩ تحتاج معادلة ٠,٣٨ جم من حمض كربوكسيل صيغته الأولية $C_9H_{18}O_4$، إلى ٢٠ مل (٠,٠٢٠ لتر) من KOH المائى تركيزه ٠,١ مول لتر$^{-1}$ KOH (٠,١ مولار). احسب Mr الممكنة للحمض.

$$^{*}\, M = \frac{\text{٠,٣٨ جم}}{(\text{٠,٠٢٠ لتر})(\text{٠,١ مول لتر}^{-1})} = \text{١٩٠ جم مول}^{-1} \quad \therefore Mr = \text{١٩٠}$$

مسألة ٢٦ – ٤٠ طيف الأشعة تحت الحمراء لأمين نشيط ضوئياً (Mr = ٧٥) تظهر به قمة توأمية عند حوالى ٣٤٠٠ سم$^{-1}$. ويكون هذا الأمين مع CH_3COCl مركباً متعادلاً $C_5H_{11}O_2N$. اكتب صيغة تركيبية ممكنة لهذا الأمين.

* $CH_3OCH(NH_2)CH_3$. تدل القمة التوأمية على وجود أمين ١°.

مسألة ٢٦ – ٤١ يكون البنتان (Mr = ٧٢، ضغطه البخارى عند ٢٠° م هو ٥,٦ × ١٠^{٤} Nm^{-2}) والهبتان (Mr = ١٠٠، ضغطه البخارى عند ٢٠° م هو ٤,٨ × ١٠^{٤} Nm^{-2}) محلولاً مثالياً، إذا مزج ١٤٤ جم من البنتان، ٤٠٠ جم من الهبتان عند ٢٠° م (أ) ماهو الضغط البخارى للمحلول؟ (ب) ماهو الكسر الجزيئى للبنتان فى السائل وفى البخار؟

* عددياً :

$$\text{(أ)}\; p = \frac{(\text{٥,٦}\times\text{١٠}^{٤})\,\frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}} + (\text{٤,٨}\times\text{١٠}^{٤})\,\frac{\text{٤٠٠}}{\text{١٠٠}}}{\frac{\text{٤٠٠}}{\text{١٠٠}} + \frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}}} = \text{٥,٠٧}\times\text{١٠}\; Nm^{-2}$$

$$\text{(ب) فى السائل}\; \frac{\frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}}}{\frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}} + \frac{\text{٤٠٠}}{\text{١٠٠}}} = \text{٠,٣٣} \qquad \text{فى البخار} = \frac{(\text{٥,٦}\times\text{١٠}^{٤})\,\frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}}}{(\text{٥,٦}\times\text{١٠}^{٤})\,\frac{\text{١٤٤}}{\text{٧٢}} + (\text{٤,٨}\times\text{١٠}^{٤})\,\frac{\text{٤٠٠}}{\text{١٠٠}}} = \text{٠,٣٦}$$

مسألة ٢٦ – ٤٢ يتأكسد حمض عضوى أروماتى (A) بواسطة $KMnO_4$ إلى حمض أروماتى (B) ويحتاج الأمر إلى ١٣٦ جم من (A) أو ٨٣ جم من (B) لمعادلة مول واحد من KOH . اذكر الصيغ التركيبية لهذه الأحماض .

* الحمض (A) قد يكون فنيل أسيتيك أو حمض طولويك (مثيل بنزويك) . وتعطى أكسدة $PhCH_2COOH$ حمض بنزويك PhCOOH (Mr = ١٢٢) . (A) هو حمض طولويك لأنه يتأكسد إلى حمض بنزين ثنائى كربوكسيليك (Mr = ١٦٦) وهو الحمض (B) . والحمض (A) قد يكون أورثو أو ميتا أو بارا – أيسومر .

مسألة ٢٦ – ٤٣ يغلى محلول مثالى من ٥٨ ٪ مول بنزين ، ٤٢٪ مول طولوين عند ٩٠° م وضغط ١ جو (١,٠١×١٠° Nm^{-2}) . وعند درجة الحرارة والتركيب المذكورين يحتوى البخار على ٧٧ ٪ مول بنزين فى حالة اتزان مع المحلول . احسب الضغوط البخارية البنزين النقى والطولوين النقى عند ٩٠° م .

* أوجد أولا ضغوط البنزين والطولوين فى الطور البخارى بضرب النسبة المئوية لكل منهما فى الضغط الكلى :

p_b = (٠,٠٧٧) (١,٠١ × ١٠° Nm^{-2}) = ٠,٧٨ × ١٠° Nm^{-2}

p_t = (٠,٢٣) (١,٠١ × ١٠° Nm^{-2}) = ٠,٢٣ × ١٠° Nm^{-2}

ثم تعين ضغط كل من المركبات النقية باستخدام قانون راؤولت .

$$p_b^\circ = \frac{p_b}{x_b} = \frac{0.78 \times 10^5\ \mathrm{N\,m^{-2}}}{0.58} = 1.34 \times 10^5\ \mathrm{N\,m^{-2}}$$

$$p_t^\circ = \frac{p_t}{x_b} = \frac{0.23 \times 10^5\ \mathrm{N\,m^{-2}}}{0.42} = 0.55 \times 10^5\ \mathrm{N\,m^{-2}}$$

مسألة ٢٦ – ٤٤ احسب الكسور الجزيئية فى الطور البخارى لخليط مثالى من ٣ مول من مركب (A) ، ٧ مول من مركب (B) إذا كان الضغط البخارى للمواد النقية (A) ، (B) هو ٠,٤٠ × ١٠° Nm^{-2} ، ٠,٤٨ × ١٠° Nm^{-2} ، على الترتيب عند هذه الدرجة .

* x_A = ٠,٣ (٠,٤٠) × ١٠° / ١٠° × (٠,٤٨ × ٠,٧ + ٠,٤٠ × ٠,٣) = ٠,٢٦ ، x_B = ٠,٧ (٠,٤٨) × ١٠° / ١٠° × (٠,٤٠ × ٠,٣ + ٠,٤٨ × ٠,٧) = ٠,٧٤

مسألة ٢٦ – ٤٥ يتقطر الخليط غير القابل للامتزاج من ١ – برومو بيوتان والماء عند ٩٠° م تحت ضغط (١ جو) ١,٠١×١٠° Nm^{-2} ماهى كتلة ١ – برومو بيوتان لكل جرام من الماء التى تتقطر ، إذا كان الضغط البخارى لكل من ١ – برومو بيوتان والماء عند ٩٠° م هو ١,٧ × ١٠⁴ Nm^{-2} ، ٨,٤ × ١٠⁴ Nm^{-2} على الترتيب ؟

* $Mr(H_2O)$ = ١٨ ، Mr (C_4H_9Br) = ١٣٧

∴ كتلة C_4H_9Br / كتلة H_2O = ١٣٧ (١,٧×١٠⁴) / ١٨ (٨,٤ × ١٠⁴) = ١,٥

مسألة ٢٦ – ٤٦ ثابت الاتزان لهيدرة حمض الفيوماريك $(H_2C_4H_2O_4)$ إلى حمض ماليك $(H_2C_4H_4O_5)$ هو ٣,٥ . كم مول من حمض الفيوماريك يجب إذابتها فى الماء ليعطى لترا من المحلول يحتوى على ٠,٢٠ مول من حمض الماليك فى حالة الاتزان ؟

* إذا فرضنا س هى التركيز المبدئى اللازم من $H_2C_4H_2O_4$ ، فعند الاتزان

$(H_2C_4H_4O_5) = ٠,٢٠$ $\qquad$ $(H_2C_4H_2O_4) = س - ٠,٢٠$

وعلى ذلك

$$\frac{٠,٢٠}{س - ٠,٢٠} = ٣,٥ \quad أو \quad س = ٠,٢٦ \text{ مول } dm^{-3}$$

مسألة ٢٦ — ٤٧ احسب ثابت الاتزان للدوران المتبادل لسكر الفا — D — جلوكوز إلى بيتا — D — جلوكوز إذا تم الاتزان بعد أن يتحول ٦٤ ٪ من الشكل الفا إلى الشكل بيتا .

* $$\frac{٠,٦٤}{٠,٣٦} = ١,٨$$

مسألة ٢٦ — ٤٨ تمت معادلة ٢٠ مول من محلول مائى لأحد الأمينات بواسطة ٣٠ مل من حمض HCl قياسى . وعند استخلاص ٢٠ مل جديدة من محلول الأمين بواسطة ٤٠ مل أثير تبين أن ثابت التوزيع لهذا الأمين بين الأثير والماء هو ٤ . ماهو عدد المليلترات من حمض HCl القياسى اللازمه لمعايرة القاعدة المتبقية فى المحلول المائى بعد الاستخلاص ؟

* إذا كانت

س = كتلة الأمين فى الأثير ، ص = كتلة الأمين فى الماء

$$\therefore \quad K_D = ٤ = \frac{س / ٤٠}{ص / ٢٠} \quad أو \quad \frac{س}{ص} = ٨$$

حيث اعتبر حجم الماء مساوياً لحجم المحلول المائى (انظر مسألة ٢٦ — ٢٨) . وهكذا نجد أن ٩/١ الأمين فقط يوجد فى ٢٠ مل من المحلول . ويؤدى ذلك إلى التناسب .

$$\frac{\text{٢٠ مل من محلول الأمين}}{\text{٣٠ مل من HCl القياسى}} = \frac{(١/٩)(\text{٢٠ مل من محلول الأمين})}{ح} \quad \text{أو ح = ٣,٣ مل HCl قياسى .}$$

قائمة المصطلحات العلمية (انجليزى — عربى)

Glossary

(A)

Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة
Absorbance	امتصاصية
Acetal	أسيتال
Acetylides	أسيتيلدات
Achiral	لاكيرال
Acidity	حمضية
Acid-catalyzed reaction	تفاعل معجل بالحمض
Activating group	مجموعة منشطة
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyclic	لاحلقى — غير حلقى
Acylation	أسيلة
Acyl chloride	كلوريد أسيل
Acyloin	أسيلوين
Addition	إضافة
Addition reaction	تفاعل إضافة
Aglycone	أجليكون
Alanine	الانين
Alcoholic fermentation	تخمر كحولى
Aldohexose	الدوهكسوز
Aldol condensation	تكاثف الدول
Aldose	الدوز
Alicyclic	حلقى اليفاتى
Alkadiene	الكادايين
Alkane	الكان
Alkene	الكين
Alkoxide	الكوكسيد
Alkoxymercuration	زئبقة الكوكسية
Alkylation	الكلة
Alkyl halide	هاليد الكيل
Alkyne	الكاين
Allyl alcohol	كحول الأليل

Allylic ion	أيون أليل
Allyl radical	شق الأليل
Ambident ion	أيون مزدوج التعامل
Amide	أميد
Amine	أمين
Amino acid	حمض أمينى
Amphoteric	متردد
Anhydride	انهيدريد
Annelation reaction	تفاعل تحليق
Anomer	أنومر
Anthracene	أنثراسين
Anthrone	أنثرون
Anti	أنتى
Antiaromaticity	مضاد الأروماتية
Antibodies	أجسام مضادة
Antibonding orbital	أوربتال مضاد للارتباط
Antisymmetrical stretch	امتداد غير متناسق
Aprotic solvent	مذيب لابروتى — مذيب لابروتونى
Arenes	أرينات
Aromaticity	أروماتية
Aryl halide	هاليد أريل
Atomic number	عدد ذرى
Atomic orbital	أوربتال ذرى
Attraction	تجاذب
Axial bond	رابطة رأسية
Azeotrope	أزيوتروب
Azo compound	مركب أزو
Azulene	أزولين

(B)

Backside attack	هجوم خلفى
Base	قاعدة
Basicity	قاعدية
Bending modes	طرق الانحناء
Bent bond	رابطة منحنية
Benzenanion	أنيون البنزين
Benzene	بنزين
Benzenonium ion	أيون بنزينونيوم

Benzidine rearrangement	تعدل البنزيدين
Benzyne	بنزاين
Bicyclic	ثنائى الحلقة
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائى الجزىء
Biphenyl	باى فنيل
Boat	زورق
Boiling point	درجة الغليان
Bond angle	زاوية الرابطة
Bond axis	محور الرابطة
Bond dissociation energy	طاقة تفكك الرابطة
Bonding	ارتباط
Bonding molecular orbital	أوربتال جزيئى ارتباطى
Bond length	طول الرابطة
Bond order	رتبة الرابطة
Bond stretching	امتداد الرابطة
Boron hydride	هيدريد البورون
Bredt's rule	قاعدة بريدت
Bridge	معبر
Bromination	برومة
Bromine	بروم
Bromonium ion	أيون برومونيوم
Bronsted base	قاعدة برونستد
Building up principle	مبدأ البناء التصاعدى
Bulky group	مجموعة ضخمة
Butter	زبد

(C)

Carbanion	كربانيون
Carbene	كربين
Carbene insertion	إدخال الكربين
Carbinol	كربينول
Carbocation	كربوكاتيون
Carbohydrate	كربوهيدرات
Carbonium ion	أيون كربونيوم
Carbon skeleton	هيكل كربونى
Carbonyl chloride	كلوريد كربونيل
Carbonyl compound	مركب كربونيل
Carbonyl group	مجموعة كربونيل

Carcinogen	مسبب السرطان
Catalyst	حافز
Center of symmetry	مركز تناسق
Chain	سلسلة
Chain lengthening	إطالة السلسلة
Chair	مقعد
Chemical equilibrium	اتزان كيميائى
Chemical properties	خواص كيميائية
Chemical reactivity	فعالية كيميائية — نشاط كيميائى
Chiral	كيرال
Chiral atom	ذرة كيرالية
Chiral center	مركز كيرال
Chirality	كيرالية
Chloral hydrate	هيدرات الكلورال
Chlorination	كلورة
Chromoproteins	كروموبروتينات (بروتينات ملونة)
Claisen condensation	تكاثف كليزن
Classification	تصنيف
Cleavage	كسر
Clockwise	فى اتجاه عقارب الساعة
Conzyme A	مساعد الأنزيم A
Colligative properties	خواص ارتباطية
Collision	اصطدام
Combustion	احتراق
Competition reaction	تفاعل تنافسى
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Concept	مفهوم
Condensed	مكثف
Condensed formula	صيغة مكثفة
Condensed ring system	نظام حلقى مكثف
Configuration	هيئة فراغية
Conformation	شكل فراغى
Conformational analysis	تحليل الأشكال الفراغية
Conformational enantiomers	أشكال فراغية أنانتيومرية
Conformational stereoisomers	أشكال فراغية أيسومرية
Conjugate acid	حمض قرين
Conjugaate base	قاعدة قرينة

Conjugated diene	داين مزدوج
Conjugated proteins	بروتينات مزدوجة
Conrotatory motion	دوران متحد الاتجاه
Contributing structure	أشكال مساهمة
Cope elimination	إزالة كوب
Coplanar	متحد المستوى
Covalency	تكافؤ
Covalent bond	رابطة تساهمية
Cumene	كيومين
Cumulated dienes	داينات متراكمة
Cyanoethylation	سيانو أثيلة
Cyanohydrin	سيانو هيدرين
Cyclic compound	مركب حلقى
Cyclisation	تحليق
Cycloaddition	إضافة حلقية
Cycloalkanes	سيكلو الكانات
Cycloalkynes	سيكلو الكاينات
Cyclohexane	سيكلو هكسان
Cyclopropane	سيكلو بروبان

(D)

Deactivating group	مجموعة مثبطة النشاط
Decalin	ديكالين
Decolorize	يزيل اللون
Degenerate	متداعى
Dehalogenation	إزالة الهالوجين
Dehydration	إزالة الماء — نزع الماء
Dehydrochlorination	إزالة كلوريد الهيدروجين
Dehydrohalogenation	إزالة هاليد الهيدروجين
Deliquiscent	متميع
Delocalisation of electrons	لا مركزية الإلكترونات
Denaturation of proteins	تغيير طبيعة البروتينات
Deshielding	عدم الستر
Dextrorotatory	يمينى الدوران
Dialdehyde	ثنائى الألدهيد
Diastereomers	دياستيريومرات
1,3-Diaxial interaction	تأثير ١ ر ٣ — الرأسى المتبادل
Diazonium salts	أملاح الديازونيوم
Dielectric constant	ثابت العزل

English	عربى
Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز ألدر
Diene	داين
Dienophile	داينوفيل
Dimeric	ديمرى
Dimerisation	ديمرة
Diol	دايول
Dipole	ثنائى القطب
Dipole-dipole attraction	تجاذب القطب — قطب
Dipole moment	عزم الازدواج
Disrotatory	دوران معاكس
Dissociation	تفكك
Displacement	إحلال
Disubstituted	ثنائى الاستبدال
Duble bond	رابطة ثنائية
Downfield	مجال منخفض

(E)

English	عربى
Eclipsed	مخسوف
Electrocyclic reaction	تفاعل كهربى حلقى
Electron acceptor	مستقبل للالكترونات
Electron attracting group	مجموعة جاذبة للالكترونات
Electron deficient atom	ذرة بها نقص فى الإلكترونات
Electron density	كثافة إلكترونية
Electron donating group	مجموعة مانحة للإلكترونات
Electron donor	مانح للإلكترونات
Electronegativity	سالبة كهربية
Electron withdrawing group	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Electrophile	إلكتروفيل
Electrophilic	إلكتروفيلى
Electrophoresis	إلكتروفورية
Electropositive	موجب الكهربية
Elimination	إزالة
Enantiomer	أنانتيومر
Energy	طاقة
Energy level	مستوى الطاقة
Endothermic	ماص الحرارة
Enolate	أينولات
Enthalpy	إنثالبى

Entropy	أنتروبى
Enzyme	أنزيم
Epimer	أبيمر
Epoxide (oxirane)	إيبوكسيد (اوكزيران)
Equatorial bond	رابطة استوائية
Equilateral triangle	مثلث متساوى الأضلاع
Equilibrium	إتزان
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Equilibrium controlled product	ناتج محكوم بالاتزان
Equimolar	متساو جزيئياً
Erythro	أريثرو
Ester	استر
Ethylene	إثيلين
Excited	مستثار
Excited state	حالة مستثارة
Exothermic	طارد الحرارة
Extended π bonding	ارتباط π الممتد
Extraction	استخلاص
Exhaustive methylation	مثيلة استنفاذية

(F)

Fat	دهن
Fibrous protein	بروتين ليفى
Fingerprint region	منطقة بصمة الأصبع
First order reaction	تفاعل من الرتبة الأولى
Fischer projection	إسقاط فيشر
Flagpole	سارى العلم
Formal charge	شحنة وضعية
Formaldehyde	فورمالدهيد
Formyl group	مجموعة فورميل
Formula	صيغة
Fragmentation	تفتيت
Free energy	طاقة حرة
Free radical	شق حر
Free rotation	دوران حر
Freezing point	نقطة التجمد
Frequency	تردد
Freund reaction	تفاعل فروند

Fries rearrangment	تعدل فريز
Frontside attack	هجوم أمامى
Front strain (F-strain)	توتر الجبهة
Functional group	مجموعة وظيفية
Furan	فيوران
Furanose	فيورانوز
Fused rings	حلقات مندمجة

(G)

Gabriel synthesis	تخليق جابرييل
Gattermann reaction	تفاعل جاترمان
Gauche	جوش
Gem-dihalides	ثنائى هاليدات توأمية
Geometric isomers	أيسومرات هندسية
Globular proteins	بروتينات كروية
Glucoside	جلوكوزيد
Glycaric acid	حمض جلايكاريك
Glyceride	جليسريد
Glycoside	جلايكوزيد
Glykitol	جلايكيتول
Gomberg reaction	تفاعل جومبرج
Ground state	حالة أساسية
Gunwale hydrogen atoms	ذرات هيدروجين جانبية

(H)

Haloform test	اختبار الهالوفورم
Halogen	هالوجين
Halogenation	هلجنة
Halogen exchange	تبادل الهالوجين
Halohydrin	هالوهيدرين
Hammond principle	مبدأ هاموند
Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Helix	حلزون
Hemiacetal	هيمى أسيتال
Hemoglobin	هيموجلوبين
Hertz	هرتز
Heteroatom	ذرة مخالفة
Heterocyclic	حلقى غير متجانس
Heterogeneous	غير متجانس

Heterolytic reaction	تفاعل انقسام غير متجانس
Hinsberg reaction	تفاعل هنسبرج
Hofmann degradation	تدهور هوفمان
Homogeneous	متجانس
Homologous series	سلسلة متقارنة
Hormone	هورمون
Howarth synthesis	تخليق هوارث
Hybrid	هجين
Hybridization	تهجين
Hydration	هيدرة
Hydrazine	هيدرازين
Hydrazoic acid	حمض هيدرازويك
Hydride shift	إنتقال الهيدريد
Hydroboration-oxidation	أكسدة بورونية
Hydrocarbon	هيدروكربون
Hydrogenation	هدرجة
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hydrogenolysis	تحلل هيدروجينى – تحلل بالهيدروجين
Hydrolysis	تحلل مائى
Hyperconjugation	فوق الازدواج
Huckel's rule	قاعدة هوكل
Hund's rule	قاعدة هوند

(I)

Ideal solution	محلول مثالى
Imide	أميد
Incipient	مبدئى
Inductive effect	تأثير إزاحى
Infrared	تحت الحمراء
Inhibitor	مثبط
Initiation step	خطوة الابتداء
Inorganic	غير عضوى
Insoluble	غير ذائب
Intensity	شدة
Intermediate	وسيط
Intermolecular	بين جزيئى
Intramolecular	داخل جزيئى
Inversion of configuration	إنقلاب الهيئة
Invert sugar	سكر محول

Ionic bond	رابطة أيونية
Ion-dipole attraction	تجاذب الأيون — قطب
Irradiation	تشـــعيع
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربى
Isolated rings	حلقات منعزلة
Isomer	أيسومر
Isomerization	إمرة
Isoprene	إيسوبرين
Isotope effect	تأثير النظير
I.U.P.A.C	الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية

(J)

Joule	جول

(K)

Kekulè structure	تركيب كيكولا
Kinetic-controlled product	ناتج محكوم بالكيناتيكية
Kinetics	كيناتيكية
Knoevenagel reaction	تفاعل نوفيناجل

(L)

Labeled atom	ذرة مرقة
Lactam	لاكتام
Lactone	لاكتون
Leaving group	مجموعة تاركة
Leuco base	قاعدة بيضاء
Levorotatory	يسارى الدوران
Lewis acid	حمض لويس
Lewis base	قاعدة لويس
Light-catalyzed reaction	تفاعل محفز بالضوء
Linear	خطى
Lobe	فص
Localisation	مركزية
London forces	قوى لندن
Low-polarity solvent	مذيب منخفض القطبية

(M)

Macromolecules	جزيئات كبيرة
Magnetic field	مجال مغناطيسي
Markovnikov's rule	قاعدة مركو نيكوف
Mass spectrum	طيف الكتلة
Mechanism	ميكانيكية
Melting point	درجة الانصهار
Mercaptan	مركبتان
Meso-	ميزو
Meta-	ميتا
Methane	ميثان
Methyl shift	إنتقال المثيل
Michael addition	إضافة مايكل
Micron	ميكرون
Migrating group	مجموعة مهاجرة
Mirror images	صور مرآوية
Miscible liquids	سوائل قابلة للامتزاج
Mixed anhydride	إنهيدريد مختلط
Mixed ether	أثير مختلط
Molality	موليه
Molar	مولار
Molar absorptivity	امتصاصية مولارية
Molar mass	كتلة مولارية
Molecularity	الجزيئية
Molecular orbital	أوربتال جزيئي
Molecular weight	وزن جزيئي
Mole fraction	كسر جزيئي
Monocarboxylic acid	حمض أحادي الكربوكسيل
Monochlorination	كلورة أحادية
Monomer	مونومر
Monosacharide	سكر أحادي
Multistep reaction	تفاعل متعدد الخطوات
Mutarotation	دوران متبادل

(N)

Nanometer	نانومتر
Naphthol	نافثول
Naphthylamine	نفثايلامين

Neutral	متعادل
Newman projection	إسقاط نيومان
Nitration	نيترة
Nitrosation	إدخال مجموعة النتروزو
Nitronium ion	أيون نترونيوم
Nitrosonium ion	إيون نتروزونيوم
Nonbonding orbital	أوربتال لا ارتباطى
Nonsuperimposable	غير متطابق
Nonpolar solvent	مذيب غير قطبى
Normal (n-)	عادى (ع —)
Nuclear magnetic resonance	رنين نووى مغنطيسى
Nuclear spin	حركة مغزلية النواة
Nucleophile	نيوكليوفيل
Nucleophilic	نيوكلوفيل
Nucleus	نواه

(O)

Octet rule	قاعدة الثمانيات
Oil	زيت
Olefins	أوليفينات
Open-chain	سلسلة مفتوحة
Optical isomer	إيسومر ضوئى
Optical isomerism	إيسومرية ضوئية
Optically active	نشيط ضوئياً
Optically inactive	عديم النشاط الضوئى
Optical purity	نقاء ضوئى
Orbital	أوربتال
Organic	عضوى
Orientation	تنسيق
Ortho-	أورثو
Osazone	أوزازون
Osone	أوسون
Out-of-plane bending	إنحناء خارج المستوى
Overall reaction	تفاعل كلى
Overlap of orbitals	تداخل الأوربتالات
Oxidation	أكسدة
Oxime	أوكزيم
Oxymercuration-demercuration	أكسدة زئبقية — إزالة الزئبق
Ozonolysis	تحلل أوزونى

(P)

Pairing of electrons	ازدواج الإلكترونات
Para-	بارا
Paramagnetic	بارا مغنطيسى
Pararosaniline	بارا روزانيلين
Pauli exclusion principle	مبدأ باولى للاستثناء
Peak	قمة
Peak splitting	انقسام القمم
Peptide	ببتيد
Periodic table	جدول دورى
Perkin condensation	تكاثف بركن
Phenanthrene	فينانثرين
Phenol	فينول
Phenol sulphon phthalein	فينول سلفون فثالين
Phenoxide	فينوكسيد
Phenylhydrazine	فنيل هيدرازين
Photon	فوتون
Physical properties	خواص طبيعية
Pi bond	رابطة باى
Picoline	بيكولين
Pinacol	بيناكول
Pinacolone	بينا كولون
Planar molecule	جزئ مستوى
Plane polarized light	ضوء مستقطب
Plane	مستوى
Polar	قطبى
Polar bond	رابطة قطبية
Polarity	القطبية
Polar solvent	مذيب قطبى
Polyenes	بولينات
Polymerization	بلمرة
Polypeptide	بولى ببتيد
Polysaccharides	عديدة السكريات
Polysubstituted	عديدة الاستبدال
Potential energy	طاقة كامنة
Primary (1°)	أولى(١م)
Precipitate	راسب
Priority	أولوية

Probability factor	معامل الاحتمال
Probe	مسبار
Propagation step	خطوة التوالى
Properties	خواص
Propyne	بروباين
Prosthetic group	مجموعة بديلة
Protein	بروتين
Protic solvent	مذيب بروتى — مذيب بروتونى
Puckering	انبعاج
Pyranose	بيرانوز
Pyridine	بيريدين
Pyrrole	بيرول

(Q)

Quantum number	عدد كمى
Quaternary	رباعى
Quinone	كوينون

(R)

Racemic form	صورة راسيمية
Racemisation	تحول راسيمى
Radical	شق
Radioactive iodine	يود مشع
Raoult's law	قانون راؤولت
Rate-controlled product	ناتج محكوم بالمعدل
Rate determining step	خطوة محددة للمعدل
Rate of reaction	معدل التفاعل
Reactants	مواد متفاعلة
Reactive site	موقع نشيط
Reactivity-selectivity principle	مبدأ الفعالية — الاختيارية
Rearrangement	تعدل
Red shift	إزاحة حمراء
Redox (oxidation-reduction)	ريدوكس (أكسدة — اختزال)
Reducing sugar	سكر مختزل
Reduction	اختزال
Reductive amination	أمينة اختزالية
Reformatsky reaction	تفاعل ريفورماتسكى
Relative molecular mass	كتلة جزيئية نسبية

Repeating unit (mer)	وحدة متكررة
Repulsion	تنافر
Resolvable	قابل الحل
Resolution	حل
Resonance energy	طاقة الرنين
Resonance theory	نظرية الرنين
Retention of configuration	احتفاظ بالهيئة
Retroaldal condensation	تكاثف الدول العكسى
Ring	حلقة
Ring closure	إقفال الحلقة
Rocking	تأرجح
Rotation	دوران
Ruff degradation	تدهور روف

(S)

Sandmeyer reaction	تفاعل ساندماير
Saturated	مشبع
Saponification	تصبن
Saytzeff rule	قاعدة سايتزف
Scissoring	قص
Secondary (2°)	ثانوى (٢°)
Second order reaction	تفاعل من الرتبة الثانية
Seconal	سيكونال
Semicarbazone	سيمى كربازون
Septet	سباعية
Shielding	ستر
Sigma bond	رابطة سيجما
Signal	إشارة
Simple ether	أثير بسيط
Single bond	رابطة أحادية
Singlet	مفردة
Skraup synthesis	تخليق سكراوب
Solubility	ذوبانية
Solvated	مذوب
Solvent	مذيب
Solvolysis	تحلل بالمذيب
Species	صنف
Specific rotation	دوران نوعى

English	Arabic
Spectral properties	خواص طيفية
Spin-spin coupling	إزدواج الحركة المغزلية
Stability	ثبات
Staggered	مترنح
Starting material	مادة ابتدائية
Steam distillation	تقطير بخارى
Stereo chemistry	كيمياء فراغية
Stereo isomer	إيسومر فراغى
Sterric acceleration	تسارع فراغى
Sterric hindrance	إعاقة فراغية
Sterric strain	توتر فراغى
Strained ring	حلقة متوترة
Stretching frequency	تردد الامتداد
Structural formula	صيغة تركيبية
Structure	تركيب
Sublevel	مستوى فرعى
Substituent	مستبدل
Substitution	استبدال
Sulfinic acid	حمض سلفينيك
Sulphide	كبريتيد
Sulphonation	سلفنة
Sulphonic acid	حمض سلفونيك
Sulphone	سلفون
Sulphonyl chloride	كلوريد سلفونيل
Sulphoxide	سلفوكسيد
Superimposable	متطابق
Symmetrical molecule	جزئ متناسق
Symmetrical stretch	امتداد متناسق
Symmetry plane	مستوى تناسق
Synthesis	تخليق

(T)

English	Arabic
Tautomer	توتومر
Tautomerism	توتومرية
Termination	انتهاء
Termolecular	ثلاثى الجزئ
Terpene	تربين
Tertiary (3°)	ثلاثى (٣°)

Tetrahedron	هرم رباعى الأوجه
Tetralin	تترالين
Tetramerization	بلمرة رباعية
Tetravalent	رباعى التكافؤ
Thallation	ثلية
Thermodynamics	ديناميكا حرارية
Thioether	ثيواثير
Thiophene	ثيوفين
Thorpe reaction	تفاعل ثورب
Three dimensional	ثلاثى الأبعاد
Threo	ثريو
Topological formula	صيغة هيكلية
Tortional strain	توتر محورى
Transannular effect	تأثير عابر الحلقة
Trans, cis	ترانس ، سس
Transesterification	تبادل الأستر
Transition state	حالة انتقالية
Tranquilizer	مهدئ
Trichloromethide ion	ايون ثلاثى كلورو مثيد
Triene	ترايين
Trigonal	ثلاثى الزوايا
Triol	ترايول
Triple bond	رابطة ثلاثية
Triplet	ثلاثية
Tschugaev reaction	تفاعل تشوجاييف
Twist boat conformer	شكل الزورق الملتوى
Twisting	التواء — لى

(U)

Ullman reaction	تفاعل أولمان
Ultraviolet	فوق بنفسجية
Unimolecular	أحادى الجزئ
Unsaturated	غير مشبع
Unshared electron pair	زوج إلكترونات غير مرتبط
Upfield	مجال مرتفع
Urethane	يوراثان

(V)

Vibration	ذبذبة
Vic-dichlorides	ثنائى كلوريدات متجاورة

(Y)

Ylides	إيليدات

(W)

Waging	هز
Wave number	عدد موجى
Wedge projection	إسقاط الوتد
Wedge-sawhorse projection	إسقاط السرج
Williamson synthesis	تخليق وليامسون

(Z)

Ziegler method	طريقة زيجلر
Zwitter ion	زفيتر ايون

قائمة المصطلحات العلمية (عربى — انجليزى)

(أ)

أبيمر	Epimer
الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية	IUPAC
اتزان	Equilibrium
اتزان كيميائى	Chemical equilibrium
أثير بسيط	Simple ether
أثير مخلط	Mixed ether
اثيلين	Ethylene
أجسام مضادة	Antibodies
أجليكون	Aglycone
أحادى الجزئ	Unimolecular
احتراق	Combustion
احتفاظ بالهيئة	Retention of configuration
إحلال	Displacement
اختبار الهالوفورم	Haloform test
اختزال	Reduction
إدخال الكربين	Carbene insertion
إدخال مجموعة النتروزو	Nitrosation
ارتباط	Bonding
ارتباط باى الممتد	Extended π bonding
أروماتية	Aromaticity
اريثرو	Erythro
ارينات	Arenes
إزاحة حمراء	Red shift
إزالة	Elimination
إزالة كلوريد الهيدروجين	Dehydrochlorination
إزالة كوب	Cope elimination
إزالة الماء	Dehydration
إزالة الهالوجين	Dehalogenation
إزالة هاليد الهيدروجين	Dehydrohalogenation
ازدواج الإلكترونات	Pairing of electrons
ازدواج الحركة المغزلية	Spin-spin coupling
أزولين	Azulene
أزيوتروب	Azeotrope

استبدال	Substitution
استخلاص	Extraction
استر	Ester
إسقاط فيشر	Fischer projection
إسقاط نيومان	Newman projection
إسقاط الوتد	Wedge projection
اسمرة	Isomerisation
اسيتال	Acetal
أسيتيليدات	Acetylides
أسيلة	Acylation
أسيلوين	Acyloin
إشارة	Singnal
أشكال فراغية أنانتيومرية	Conformational enatiomers
أشكال فراغية أيسومرية	Conformational stereoisomers
أشكال مساهمة	Contributing structures
إصطدام	Collision
إضافة	Addition
إضافة حلقية	Cycloaddition
إضافة مايكل	Michael addition
إطالة السلسلة	Chain lengthening
إعاقة فراغية	Sterric hindrance
إقفال الحلقة	Ring closure
أكسدة	Oxidation
أكسدة بورونية	Hydroboration-oxidation
أكسدة زئبقية — إزالة الزئبق	Oxymercuration-demercuration
الانين	Alanine
الدوز	Aldose
الدوهكسوز	Aldohexose
الكادايين	Alkadiene
الكان	Alkane
الكاين	Alkyne
الكتروفورية	Electrophoresis
إلكتروفيل	Electrophile
إلكتروفيل	Electrophilic
الكلة	Alkylation
الكوكسيد	Alkoxide
الكين	Alkene
امتداد الرابطة	Bond stretching

English	Arabic
Antisymmetrical stretch	امتداد غير متناسق
Symmetrical stretch	امتداد متناسق
Absorbance	امتصاصية
Molar absorptivity	امتصاصية مولارية
Diazonium salts	أملاح ديازونيوم
Amide	أميد
Amine	أمين
Reductive amination	أمينة اختزالية
Enantiomer	أنانتيومر
Puckering	انبعاج
Entropy	أنتروبي
Methyl shift	انتقال المثيل
Hydride shift	انتقال الهيدريد
Termination	انتهاء
Anti	أنتي
Enthalpy	إنثالبي
Anthracene	إنثراسين
Anthrone	أنثرون
Out-of-plane bending	إنحناء خارج المستوى
Enzyme	إنزيم
Peak splitting	إنقسام القمم
Inversion of configuration	إنقلاب الهيئة
Anhydride	أنهيدريد
Mixed anhydride	أنهيدريد مختلط
Anomer	أنومر
Benzenanion	أنيون البنزين
Orbital	أوربتال
Molecular orbtital	أوربتال جزيئي
Bonding molecular orbital	أوربتال جزيئي ارتباطي
Atomic orbital	أوربتال ذري
Nonbonding orbital	أوربتال لا ارتباطي
Antibonding orbital	أوربتال مضاد للارتباط
Ortho	أورثو
Osazone	أوزازون
Osone	أوسون
Oxime	أوكسيم
Priority	أولوية
Primary	أولي

أوليفينات	Olefins
إيبوكسيد	Epoxide
إيسوبرين	Isoprene
إيسومر	Isomer
إيسومرات هندسية	Geometric isomers
إيسومر ضوئى	Optical isomer
إيسومر فراغى	Stereoisomer
إيسومرية ضوئية	Optical isomerism
إيليدات	Ylides
إينولات	Enolate
إيون أليل	Allylic ion
إيون برومونيوم	Bromonium ion
إيون بنزينونيوم	Benzenonium ion
إيون ثلاثى كلوروميثيد	Trichloromethide ion
إيون كربونيوم	Carbonium ion
إيون مزدوج التعامل	Ambident ion
إيون نتروزونيوم	Nitrosonium ion
إيون نترونيوم	Nitronium ion

(ب)

بارا	Para
بارا روزانيلين	Pararosaniline
بارا مغنطيسى	Paramagnetic
باى فنيل	Biphenyl
ببتيد	Peptide
بروباين	Propyne
بروتين	Protein
بروتينات كروية	Globular proteins
بروتينات مزدوجة	Conjugated proteins
بروتين ليفى	Fibrous protein
بروم	Bromine
برومة	Bromination
بلمرة	Polymerization
بلمرة رباعية	Tetramerization
بنزاين	Benzyne
بنزين	Benzene
بولى ببتيد	Polypetide
بوليينات	Polyenes

English	العربية
Pyranose	بيرانوز
Pyrrole	بيرول
Pyridine	بيريدين
Picoline	بيكولين
Pinacole	بيناكول
Pinacolone	بينا كولون

(ت)

English	العربية
Inductive effect	تأثير إزاحى
1,3-Diaxial interaction	تأثير ١,٣ — الرأسى المتبادل
Transannular effect	تأثير عابر الحلقة
Isotope effect	تأثير النظير
Rocking	تأرجح
Transesterification	تبادل الأستر
Halogen exchange	تبادل الهالوجين
Tetralene	تترالين
Attraction	تجاذب
Ion-dipole attraction	تجاذب الأيون — قطب
Dipole-dipole attraction	تجاذب القطب — قطب
Infrared	تحت الحمراء
Ozonolysis	تحلل أوزونى
Solvolysis	تحلل بالمذيب
Hydrogenolysis	تحلل بالهيدروجين
Hydrolysis	تحلل مائى
Cyclization	تحليق
Conformational analysis	تحليل الأشكال الفراغية
Racemisation	تحول راسيمى
Synthesis	تخليق
Gabriel synthesis	تخليق جابرييل
Skraup synthesis	تخليق سكراوب
Howarth synthesis	تخليق هوارث
Wiliamson synthesis	تخليق وليامسون
Alcoholic fermentation	تخمر كحولى
Overlap of orbitals	تداخل الأوربتالات
Ruff degradation	تدهور روف
Hoffmann degradation	تدهور هوفمان
Trans, cis	ترانس — سس
Triol	ترايول

English	عربي
Triene	ترايين
Terpene	تربين
Frequency	تردد
Stretching frequency	تردد الامتداد
Structure	تركيب
Kekulè structure	تركيب كيكولا
Concentration	تركيز
Sterric acceleration	تسارع فراغى
Irradiation	تشعيع
Saponification	تصبن
Classification	تصنيف
Rearrangement	تعدل
Benzidine rearrangement	تعدل البنزيدين
Fries rearrangement	تعدل فريز
Denaturation of proteins	تغير طبيعة البروتينات
Addition reaction	تفاعل إضافة
Ullmann reaction	تفاعل أولمان
Cyclization reaction	تفاعل تحليق
Competition reaction	تفاعل تنافسى
Tschugaev reaction	تفاعل تشوجاييف
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائى الجزئ
Thorpe reaction	تفاعل ثورب
Gatterman reaction	تفاعل جاترمان
Gomberg reaction	تفاعل جومبرج
Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز — ألدر
Reformatsky reaction	تفاعل ريفورماتسكى
Sandmeyer reaction	تفاعلساندماير
Freund reaction	تفاعل فروند
Overall reaction	تفاعل كلى
Electrocyclic reaction	تفاعل كهربى حلقى
Multistep reaction	تفاعل متعدد الخطوات
Acid-catalyzed reaction	تفاعل محفز بالحمض
Light-catalyzed reaction	تفاعل محفز بالضوء
First order reaction	تفاعل من الرتبة الأولى
Second order reaction	تفاعل من الرتبة الثانية
Knoevenagel reaction	تفاعل نوفيناجل
Hinsberg reaction	تفاعل هنسبرج
Fragmentation	تفتيت

Dissociation	تفكك
Steam distillation	تقطير بخارى
Aldol condensation	تكاثف الدول
Retroaldol condensation	تكاثف الدول العكسى
Perkin condensation	تكاثف بركن
Claisen condensation	تكاثف كليزن
Valency	تكافؤ
Repulsion	تنافر
Orientation	تنسيق
Hybridization	تهجين
Front strain	توتر الجبهة
Sterric strain	توتر فراغى
Tortional strain	توتر محورى
Tautomer	توتومر
Tautomerism	توتومرية

(ث)

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Dielectric constant	ثابت العزل
Secondary (2°)	ثانوى (٢°)
Stability	ثبات
Threo	ثريو
Tertiary (2°)	ثلاثى (٣°)
Three dimentional	ثلاثى الأبعاد
Termolecular	ثلاثى الجزئ
Trigonal	ثلاثى الزوايا
Triplet	ثلاثية
Thallation	ثلية
Disubstituted	ثنائى الاستبدال
Dialdehyde	ثنائى الدهيد
Bicyclic	ثنائى الحلقة
Dipole	ثنائى القطب
Vic-dichlorides	ثنائى كلوريدات متجاورة
Gem-dihalides	ثنائى هاليدات توأمية
Thioether	ثيوائير
Thiophene	ثيوفين

(ج)

Periodic table	جدول دورى
Macromolecules	جزيئات كبيرة
Symmetrical molecule	جزئ متناسق
Planar molecule	جزئ مستوى
Molecularity	جزيئية
Glycoside	جلايكوزيد
Glykitol	جلايكيتول
Glucoside	جلوكوزيد
Glyceride	جليسريد
Gauche	جوش
Joule	جول

(ح)

Catalyst	حافز
Ground state	حالة أساسية
Transition state	حالة انتقالية
Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Nuclear spin	حركة مغزلية للنواة
Resolution	حل
Helix	حلزون
Fused rings	حلقات مندمجة
Isolated rings	حلقات منعزلة
Ring	حلقة
Strained ring	حلقة متوترة
Alicyclic	حلقى أليفاتى
Heterocyclic	حلقى غير متجانس
Monocarboxylic acid	حمض أحادى الكربوكسيل
Amino acid	حمض أمينى
Glycaric acid	حمض جلايكاريك
Sulphonic acid	حمض سلفونيك
Sulfinic acid	حمض سلفينيك
Conjugate acid	حمض قرين
Lewis acid	حمض لويس
Hydrazoic acid	حمض هيدرازويك
Acidity	حمضية

(خ)

English	عربي
Initiation step	خطوة الابتداء
Propagation step	خطوة التوالي
Rate determining step	خطوة محددة للمعدل
Linear	خطي
Properties	خواص
Colligative properties	خواص ارتباطية
Physical properties	خواص طبيعية
Spectral properties	خواص طيفية
Chemical properties	خواص كيميائية

(د)

English	عربي
Intramolecular	داخل جزيئي
Dimeric	دايمري
Diol	دايول
Diene	داين
Cumulated diens	داينات متراكمة
Dienophile	داينوفيل
Melting point	درجة الانصهار
Absolute Temperature	درجة الحرارة المطلقة
Boiling point	درجة الغليان
Fat	دهن
Rotation	دوران
Free rotation	دوران حر
Mutarotation	دوران متبادل
Conrotatory motion	دوران متحد الاتجاه
Disrotatory	دوران معاكس
Specific rotation	دوران نوعي
Diastereomers	دياستيريومرات
Decalin	ديكالين
Dimerization	ديمرة
Thermodynamics	ديناميكا حرارية

(ذ)

English	عربي
Vibration	ذبذبة
Gunwale hydrogen atoms	ذرات هيدروجين جانبية
Electron deficient atom	ذرة بها نقص في الإلكترونات
Chiral atom	ذرة كيرالية

English	عربي
Hetero atom	ذرة مخالفة
Labeled atom	ذرة مرقمة
Solubility	ذوبانية

(ر)

English	عربي
Single bond	رابطة أحادية
Equatorial bond	رابطة استوائية
Ionic bond	رابطة إيونية
Pi bond	رابطة باى
Covalent bond	رابطة تساهمية
Triple bond	رابطة ثلاثية
Double bond	رابطة ثنائية
Axial bond	رابطة رأسية
Sigma bond	رابطة سيجما
Polar bond	رابطة قطبية
Bent bond	رابطة منحنية
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Precipitate	راسب
Quaternary	رباعى
Tetravalent	رباعى التكافؤ
Bond order	رتبة الرابطة
Nuclear magnetic resonance	رنين نووى مغنطيسى
Redox (oxidation-reduction)	ريدوكس (أكسدة — اختزال)

(ز)

English	عربي
Bond angle	زاوية الرابطة
Alkoxymercuration	زئبقية الكوكسية
Butter	زبد
Zwitterion	زفيترايون
Unshared electron pair	زوج إلكترونات غير مرتبط
Boat	زورق
Oil	زيت

(س)

English	عربي
Electronegativity	سالبية كهربية
Septet	سباعية
Shielding	ستر
Monosaccharidd	سكر أحادى
Invert sugar	سكر محول

Reducing sugar	سكر مختزل
Homologous series	سلسلة متقارنة
Open-chain	سلسلة مفتوحة
Sulphonation	سلفنة
Sulphoxide	سلفوكسيد
Sulphone	سلفون
Miscible liquides	سوائل قابلة للامتزاج
Cyanoethylation	سيانو أثيلة
Cyanohydrin	سيانو هيدرين
Cycloalkanes	سيكلو الكانات
Cycloalkynes	سيكلو الكاينات
Cyclopropane	سيكلو بروبان
Cyclohexane	سيكلو هكسان
Seconal	سيكونال
Semicarbazone	سيمى كاربازون

(ش)

Formal charge	شحنة وضعية
Intensity	شدة
Radical	شق
Allyl-radical	شق الأليل
Free radical	شق حر
Twist boat conformer	شكل الزورق الملتوى
Confomration	شكل فراغى

(ص)

Flagpole	صارى العلم
Species	صنف
Mirror images	صور مرآوية
Racemic form	صورة راسيمية
Formula	صيغة
Structural formula	صيغة تركيبية
Condensed formula	صيغة مكثفة
Topological formula	صيغة هيكلية

(ض)

Plane-polarised light	ضوء مستقطب

(ط)

طارد للحرارة	Exothermic
طاقة	Energy
طاقة تفكك الرابطة	Bond dissociation energy
طاقة التنشيط	Activation energy
طاقة حرة	Free energy
طاقة الرنين	Resonance energy
طاقة كامنة	Potential energy
طرق الإنحناء	Bending modes
طريقة زيجلر	Ziegler method
طول الرابطة	Bond length
طيف الكتلة	Mass spectrum

(ع)

عادى (ع —)	Normal (n-)
عدد ذرى	Atomic Number
عدد كمى	Quantum number
عدد موجى	Wave number
عدم الستر	Deshielding
عديد الاستبدال	Polysubstituted
عديد السكريات	Polysaccharide
عديم النشاط الضوئى	Optically inactive
عزم الازدواج	Dipole moment
عضوى	Organic

(غ)

غير ذائب	Insoluble
غير عضوى	Inorganic
غير متجانس	Heterogeneous
غير متطابق	Nonsuperimposable
غير مشبع	Unsaturated

(ف)

فص	Lobe
فعالية كيميائية	Chemical reactivity
فوتون	Photon
فورمالدهيد	Formaldehyde
فوق الإزدواج	Hyperconjugation

فوق بنفسجية	Ultraviolet
فى اتجاه عقارب الساعة	Clockwise
فينانثرين	Phenanthrene
فينوكسيد	Phenoxide
فينول	Phenol
فينول سلفون فثالين	Phenolsulphonphthalein
فينيل هيدرازين	Phenyl hydrazine
فيوران	Furan
فيورانوز	Furanose

(ق)

قابل الحل	Resolvable
قاعدة	Base
قاعدة برونستد	Bronsted rule
قاعدة بريدت	Bredt's rule
قاعدة بيضاء	Leuco base
قاعدة الثمانيات	Octet rule
قاعدة سايتزف	Saytzef rule
قاعدة قرينة	Conjugate base
قاعدة لويس	Lewis base
قاعدة مركونيكوف	Markovnikov's rule
قاعدة هوكل	Huckel rule
قاعدة هوند	Hund rule
قاعدية	Basicity
قانون راؤولت	Raoult's law
قص	Scissoring
قطبى	Polar
قطبية	Polarity
قمة	Peak
قوى لندن	London forces

(ك)

كبريتيد	Sulphide
كتلة جزيئية نسبية	Relative molecular mass
كتلة مولارية	Molar mass
كثافة الكترونية	Electron density
كحول الأليل	Allyl alcohol
كربانيون	Carbanion
كربوكاتيون	Carbocation

كربوهيدرات	Carbohydrate
كربين	Carbene
كربينول	Carbinol
كروموبروتينات (بروتينات ملونة)	Chromoproteins
كسر	Cleavage
كسر جزيئي	Mole fraction
كلورة	Chlorination
كلورة أحادية	Monochlorination
كلوريد استيل	Acetyl chloride
كلوريد أسيل	Acyl chloride
كلوريد سلفونيل	Sulphonyl chloride
كلوريد كربونيل	Carbonyl chloride
كوينون	Quinone
كيرال	Chiral
كيرالية	Chirality
كيمياء فراغية	Stereochemistry
كيناتيكية	Kinetics
كيومين	Cumene

(ل)

لا حلقي (غير حلقي)	Acyclic
لاكتام	Lactam
لاكتون	Lactone
لاكيرال	Achiral
لامركزية الإلكترونات	Delocalization of electrons

(م)

مادة ابتدائية	Starting material
ماص الحرارة	Endothermic
مانح للإلكترونات	Electron donor
مبدأ باولي للاستثناء	Pauli exclusion principle
مبدأ البناء التصاعدي	Building up principle
مبدأ الفعالية — الاختيارية	Reactivity-selectivity principle
مبدأ هاموند	Hammond principle
مبدئي	Incipient
متجانس	Homogeneous
متحد المستوى	Coplanar
متداعي	Degenerate
متردد	Amphoteric

English	العربية
Staggered	مترنح
Equimiolecular	متساو جزيئياً
Superimposable	مطابق
Neutral	متعادل
Deliquiscent	متميع
Inhibitor	مثبط
Equilateral triangle	مثلث متساوى الأضلاع
Exhaustive methylation	مثيلة إستنفاذية
Up field	مجال مرتفع
Magnetic field	مجال مغناطيسى
Down field	مجال منخفض
Prosthetic group	مجموعة بديلة
Leaving group	مجموعة تاركة
Electron attracting group	مجموعة جاذبة للإلكترونات
Electron withdrawing group	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Bulky group	مجموعة ضخمة
Formyl group	مجموعة فورميل
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Electron donating group	مجموعة مانحة للإلكترونات
Deactivating group	مجموعة مثبطة للنشاط
Activating group	مجموعة منشطة
Migrating group	مجموعة مهاجرة
Functional group	مجموعة وظيفية
Ideal solution	محلول مثالى
Bond axis	محور الرابطة
Eclipsed	مخسوف
Solvated	مذوب
Solvent	مذيب
Protic solvent	مذيب بروتى — مذيب بروتوفى
Nonpolar solvent	مذيب غير قطبى
Polar solvent	مذيب قطبى
Aprotic solvent	مذيب لابروتى — مذيب لابروتوفى
Low polarity solvent	مذيب منخفض القطبية
Compound	مركب
Azo compound	مركب آزو
Mercaptan	مركبتان
Cyclic compound	مركب حلقى
Carbonyl compound	مركب كربونيل

English	عربى
Ceter of symmetry	مركز تناسق
Chiral center	مركز كيرال
Localization	مركزية
Coenzyme A	مساعد الأنزيم A
Probe	مسبار
Carcinogenic	مسبب السرطان
Substituent	مستبدل
Exeited	مستثار
Electron acceptor	مستقبل للإلكترونات
Plane	مستوى
Smmetry plane	مستوى تناسق
Energy level	مستوى الطاقة
Sublevel	مستوى فرعي
Saturated	مشبع
Antiaromaticity	مضاد للأروماتية
Probability factor	معامل الاحتمال
Bridge	معبر
Rate of reaction	معدل التفاعل
Singlet	مفردة
Concept	مفهوم
Chair	مقعد
Condensed	مكثف
Fingerprint region	منطقة بصمة الأصابع
Tranquilizer	مهدىء
Reactants	مواد متفاعلة
Electropositive	موجب الكهربية
Reactive site	موقع نشيط
Molar	مولار
Molality	مولية
Monomer	مونومر
Meta	ميتا
Methane	ميثان
Meso	ميزو
Mechanism	ميكانيكية
Micron	ميكرون

(ن)

ناتج محكوم بالاتزان	Equilibrium-controlled product
ناتج محكوم بالكيناتيكية	Kinetic-controlled product
ناتج محكوم بالمعدل	Rate-controlled product
نافثول	Naphthol
نانومتر	Nanometer
نشيط ضوئياً	Optically active
نظام حلق مكثف	Condensed ring system
نظرية الرنين	Resonance theory
نفثايلامين	Naphthylamine
نقاء ضوئي	Optical purity
نقطة التجمد	Freezing point
نقطة التعادل الكهربي	Isoelectric point
نواة	Nucleus
نيترة	Nitration
نيوكليوفيل	Nucleophile
نيوكليوفيل	Nucleophilic

(هـ)

هالوجين	Halogen
هالوهيدرين	Halohydrin
هاليد أريل	Aryl halide
هاليد الكيل	Alkyl halide
هجوم أمامي	Frontside attack
هجوم خلفي	Backside attack
هجين	Hybrid
هدرجة	Hydrogenation
هرتز	Hertz
هرم رباعي الأوجه	Tetrahedron
هز	Wagging
هلجنة	Halogenation
هورمون	Hormone
هيئة فراغية	Configuration
هيدرات الكلورال	Chloral hydrate

هيدرازين	Hydrazine
هيدرة	Hydration
هيدروكربون	Hydrocarbon
هيدريد البورون	Boron hydride
هيكل كربونى	Carbon skeleton
هيمو جلوبين	Hemoglobin
هيمى أسيتال	Hemiacetal

(و)

وحدة متكررة	Repeating unit (mer)
وزن جزيئ	Molecular weight
وسيط	Intermediate

(ى)

يزيل اللون	Decolorize
يسارى الدوران	Levorotatory
يمينى الدوران	Dextrorotatory
يود مشع	Radioactive iodine
يوراثان	Urethane

الفهرس الأبجدى

(أ)

النجمة التى تلى رقم الصفحة تعنى طريقة لتحضير المركب المذكور .

(ت)

(ث)

(ق)

(ك)

(و)

(ى)

رقم الايداع بدار الكتب

١٩٨٢ / ٤٤٠٥



